

84160

Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

M. BERTHELOT-Paris, B. BRAUNER-Prag, F. W. CLARKE-Washington,
A. CLASSEN-Aachen, P. T. CLEVE-Upsala, A. COSSA-Turin, W. CROOKES-
London, A. DITTE-Paris, C. FRIEDHEIM-Bern, W. GIBBS-Newport,
W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-Berlin, S. M. JÖRGENSEN-Kopen-
hagen, K. KRAUT-Hannover, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-Virginia,
D. MENDELEJEFF-St. Petersburg, L. MOND-London, W. NERNST-Göttingen,
L. F. NILSON-Stockholm, A. PICCINI-Florenz, H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM-
Amsterdam, H. E. ROSCOE-London, K. SEUBERT-Hannover, W. SPRING-
Lüttich, G. TAMMANN-Dorpat, T. E. THORPE-London, A. WERNER-
Zürich, CL. WINKLER-Freiberg und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Richard Lorenz

in Zürich

und

F. W. Küster

in Breslau.

Neunzehnter Band.

Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

1899.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

	Seite
P. MELIKOFF, Die Schlammvulkane von Achtala	1
P. MELIKOFF und W. KRSCHISCHANOWSKY, Chemische Analyse des Meteoriten von Migheja	11
GUNNER JÖRGENSEN, Einige jodometrische Untersuchungen	18
H. N. STOKES, Über die Metaphosphimsäuren. III.	36
HEINRICH PETERSON, Volumetrische Bestimmung des Goldes und Platins .	59
P. MENGEL, Über die Trennung des Cers von Lanthan und Didym und seine quantitative Bestimmung in Gemischen mit letzteren	67
S. M. JÖRGENSEN, Zur Darstellung der Kobaltammoniaksalze	78
F. W. KÜSTER, Über Gleichgewichtserscheinungen bei Fällungsreaktionen. I. Mitteilung	81
F. W. KÜSTER und A. THIEL, Über die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen	97
A. HANTSCH, Über Silberdisulfid	104
— — Bemerkung über Strukturisomerie bei anorganischen Verbindungen	106
S. M. JÖRGENSEN, Zur Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen. XI. Mitteilung	109
ALFRED WERNER, Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. XV. Abhandlung: Über Chlorosalze	158
L. M. DENNIS und C. G. HOPKINS, Die bestimmung von Kohlenoxyd, Methan und Wasserstoff durch Verbrennung. Mit 2 Figuren im Text . .	179
CLAUDE F. WALKER und DAVID H. N. GILLESPIE, Die Anwendung des Jods bei der Analyse der Alkalien und Säuren	194
A. PICCINI, Über die Vanadinverbindungen von der Form VX_2	204
VINCENT CZEPINSKI, Über die Änderung der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Schwermetalle. Mit 7 Figuren im Text	208
RICHARD LORENZ, Über die Änderung der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Schwermetalle	283

	Seite
A. PICCINI, Das periodische System der Elemente von MENDELEJEFF und die neuen Bestandteile der atmosphärischen Luft	295
E. POLIDORI, Über das Hydrat des Titantrichlorids	306
A. CIOCI, Über Sulfocycandoppelsalze des Vanadins mit Alkalimetalle . .	308
PAUL BERGSÖE, Baryumplatincyannür und iridiumfreies Platin	318
Ergänzung zum Verzeichnis der Veröffentlichung von GERHARD KRÜSS .	327
MAX GRÖGER, Über rotes Kaliumkupferchlorid	328
OT. ŠULC, Die Verflüchtigung des Osmiums als OsO_4 im Luft- oder Sauerstoffstrome	332
N. S. KURNAKOW und A. A. SEMENTSCHENKO, Über ein Hydrat des Lithiumbromocuprits	335
H. C. JONES, Notiz über das Atomgewicht von Praseodym und Neodym .	339
G. MARCHETTI, Über das hydrierte blaue Molybdänoxid	390
A. PICCINI und N. BRIZZI, Über neue dem Sesquioxid entsprechende Vanadinverbindungen	394
P. MELIKOFF und L. PISSARJEWSKY, Die Salze der Pyropervanadinsäure und die Konstitution der übersauren Salze	405
F. A. GOOCH und LOUIS CLEVELAND JONES, Die Bestimmung der Borsäure	417
JULIUS WAGNER, Über die Titerstellung in der Jodometrie	427
G. LUNGE, Zur Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen	454
HERMANN METZKE, Über einige Arsenate des Eisenoxys	457

Referate.

Referate	342
--------------------	-----

Bücherschau	291
-----------------------	-----

Index hereafter only in every third vol.

Die Schlammvulkane von Achtala.

Von

P. MELIKOFF.

In Transkaukasien, vom Schwarzen Meere angefangen und bis zum Kaspischen sich erstreckend sind hier und da Schlammvulkane zerstreut, welche sich sowohl bei den Fundorten von Naphta befinden, als auch an Stellen, wo gar kein Naphta gewonnen wird.

Die Auswurfsprodukte eines dieser Vulkane, des von Achtala, welcher 20 km Nordwest von der Stadt Signaki entfernt ist, habe ich einer chemischen Analyse unterworfen. Dieser Vulkan nimmt einen Raum von 5—6 ha ein, welcher mit einer aschgrauen Masse bedeckt ist.

Auf dieser verhältnismäßig geringen Fläche erheben sich einige niedrige kegelförmige Anstülpungen erloschener oder erlöschender Vulkane, aus welchen von Zeit zu Zeit Gase entwickelt werden; zwischen diesen Vulkanen befindet sich nur einer in thätigem Zustande und aus seinem Krater, welcher im Durchschnitt gegen 3 m breit ist, wird eine schlammige, halbflüssige Masse ausgeworfen, durch welche sich langsam gasförmige Produkte Bahn brechen. Die Temperatur dieser Masse beträgt etwa 22° C.

Das Auswurfsprodukt dieses Schlammvulkanes ist dunkelgrau und besteht aus einem Gemisch von Wasser und festen Körpern, darunter vorwiegend plastischer Thon. Nachdem die Masse sich abgesetzt, wurde eine opalisierte Flüssigkeit abgegossen, welche Naphtageruch besaß und alkalische Reaktion zeigte. Nach dem Filtrieren durch ein trockenes Filter wurde eine vollständig durchsichtige Flüssigkeit erhalten, etwa 400 g, welche schwach gelblich getarbt war. Das spezifische Gewicht dieser Flüssigkeit bei $t^{\circ} = 17.5^{\circ} \text{ C.}$ war = 1.015.

Die Analyse der Flüssigkeit.

100 g Flüssigkeit gaben nach dem Abdampfen und Trocknen bei 120° C. einen Rückstand von 1.9982.

Auf 100 Gewichtsteile Wasser kommen:

SiO ₂ . . .	0.00118 ‰	Br . . .	0.00583 ‰	Na . . .	0.76026 ‰
SO ₃ . . .	0.00203 „	J . . .	0.001356 „	K . . .	0.01518 „
CO ₂ . . .	0.0889 „	CaO . . .	0.0035 „	Li . . .	0.00014 „
Cl . . .	0.0676 „	MgO . . .	0.0118 „		

Bei der Verteilung der Basen und Säuren unter einander habe ich angenommen, daß die erdalkalischen Metalle im Wasser in der Gestalt von Bikarbonaten vorhanden seien, deshalb wurde von der ganzen anwesenden Menge Kohlensäure die Menge abgezogen, welche zur Bildung der kohlensauren Salze von Calcium und Magnesium notwendig ist; der andere Teil der Kohlensäure wurde aber dem Natrium zur Bildung des Natriumkarbonats hinzugerechnet. Die Schwefelsäure wurde zum Natrium hinzugerechnet und in Form eines Sulfates bestimmt. Jod und Brom wurden zum Natrium hinzugerechnet und als Brom- und Jodnatrium berechnet. Kalium und Lithium sind in Form von Chlorverbindungen berechnet, der Überrest von Chlor zum Natrium hinzugerechnet und in Form von NaCl berechnet.

Bei solcher Verteilung der Basen und Säuren bleibt ein geringer Überschufs von Natrium (0.0022 g) übrig, welcher zu den organischen Säuren, welche sich im Wasser befinden, zugefügt werden muß. Hieraus ergibt sich folgendes Bild der Verteilung der Salze.

Auf 100 Gewichtsteile Wasser kommen:

Na ₂ CO ₃ . . .	0.1763 ‰
CaCO ₃ . . .	0.00525 „
MgCO ₃ . . .	0.02478 „
Na ₂ SO ₄ . . .	0.0036 „
NaCl . . .	1.73295 „
NaBr . . .	0.00751 „
NaJ . . .	0.0016 „
KCl . . .	0.029 „
LiCl . . .	0.00085 „
	<hr/>
	1.98184 ‰

Außer den genannten Substanzen sind im untersuchten Wasser noch flüchtige organische Säuren enthalten, welche nach der Zer-

setzung ihrer Salze durch Schwefelsäure und mit Wasserdampf abdestilliert, ein opalisierendes saures Destillat mit dem Geruche von Buttersäure bilden.

Der Bestand der Salzmasse des Wassers des Achtalischen Vulkanes erinnert an das Wasser anderer kaukasischer Schlammvulkane, welche ausführlich durch A. POTYLITZYN untersucht worden sind.¹ Sämtlich enthalten sie hauptsächlich NaCl, alle sind sie mehr oder weniger an Brom- und Jodmetallen reich und schliesslich zeigen sie alle eine alkalische Reaktion und enthalten Soda in sich.

Wie man aus der angegebenen Analyse sehen kann, enthält die Auswurfsflüssigkeit des Vulkanes eine bedeutende Menge Soda.

Ich habe mir vorgenommen, die Ursache zu ermitteln, welche diese Bildung von Soda hervorrufen könnte, da die in der Litteratur vorhandenen Angaben, nach meinem Dafürhalten, die Bildung desselben in der Natur zu ungenügend erklären.

Soda ist, wie bekannt, im Vergleiche zu den anderen Natriumsalzen in der Natur in geringer Menge verbreitet; es befindet sich in einigen Mineralquellen und verdankt seine Entstehung der Einwirkung von CO₂ auf Gesteine. Ausserdem befindet es sich in einigen Salzseen, ebenso wie auch im Boden und in Grundwässern, wie zum Beispiel in Ungarn und in Nordamerika.

Seine Entstehung in Seen, wie auch im Grundwasser verdankt das Soda, nach ABICH's Meinung,² dem Zersetzungs- und Oxydationsprozesse der Pflanzen, welche auf salzhaltigem Boden gedeihen und reich an Natriumsalzen sind. Nach LUNGE's³ Meinung entsteht Soda dank eines Prozesses, welcher an den LEBLANC'schen erinnert. Es sollen die Karbonate auf Sulfide einwirken, welche als Reduktionsprodukt der Sulfate entstehen, die ihrerseits als Oxydationsprodukt der Pyrite zu betrachten sind. Als besonders wahrscheinlich erweist sich die Hypothese HILGARD's,⁴ welcher annimmt, dass Soda aus der Zusammenwirkung des Calciumbikarbonats auf NaCl und Na₂SO₄ entsteht. Ihm gelang es bei der Einwirkung von Calciumbikarbonat auf Na₂SO₄ Soda zu isoliren; was die Reaktion zwischen NaCl und Na₂CO₃ betrifft, so gelang es ihm nicht, Soda zu isoliren, da solch eine Reaktion umkehrbar ist, jedenfalls aber hat

¹ *Journ. russ. chem. Ges.* 14, 300 und 15, 179, 388.

² *Otto-Michaelis* 3, 370.

³ *Z. anorg. Chem.* (1893) 3, 3.

⁴ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 3226.

er die alkalische Reaktion der einwirkenden Flüssigkeit nachgewiesen.

Mir scheint es, daß der größte Teil der Forscher die Wichtigkeit der physikalischen Umgebung, des Grund und Bodens, wo sich gerade die Sodabildung vollzieht, zu niedrig schätzten. Der Boden, als kolloidale Substanz, kann sich bei der Spaltung der Salze in Base und Säure beteiligen.¹ Dank der verschiedenen Absorptionsfähigkeit im Verhältnisse zu verschiedenen Salzen, kann er eines der Reaktionsprodukte aus dem Wirkungsfelde entfernen und dadurch die Möglichkeit einer umgekehrten Verwandlung in die Ausgangssubstanzen verhindern.

Wie bekannt, sind die kolloidalen Substanzen und Zeoliten des Bodens nach ihren physikalischen Eigenschaften den Hydraten des Aluminium- und Eisenoxyds ähnlich. Um deshalb zu untersuchen, wie die Sodabildung in der Natur vor sich geht, habe ich in das Wirkungsfeld der reagierenden Substanzen noch das Hydrat von Eisen- oder Aluminiumoxyd, welches bis 97 % Wasser enthielt, eingeführt.

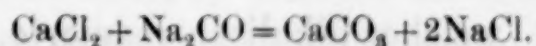
Wie HILGARD² bewies, bilden Na_2SO_4 mit CaCO_3 Soda, wobei es aus der Lösung entweder durch Alkohol, oder durch Abdampfen abgeschieden werden kann. Im letzten Falle findet keine vollständige Umwandlung in die Ausgangsprodukte statt, da auf den im festen Zustande abgesonderten Gips Soda nicht sehr energisch einwirken kann, weshalb auch eine gewisse Menge dieses Salzes frei bleibt. In Gegenwart von Eisen- oder Aluminiumhydrat geht die Reaktion der Sodabildung aus Na_2SO_4 und Calciumbikarbonat energischer vor sich, nicht nur deshalb, weil das Hydrogel einige Reaktionsprodukte aus dem Wirkungsfelde entfernen kann, sondern auch deshalb, weil das Na_2SO_4 in der Gegenwart des Hydrogels sich in NaOH und NaHSO_4 spalten kann. Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man die Na_2SO_4 -Lösung mit dem Hydrat von Aluminiumoxyd vermischt, von welchen jeder einzelne Körper nicht durch Phenolphthalein gefärbt wird, während bei der Vermischung hingegen eine deutlich alkalische Reaktion eintritt. Zur Herstellung von Soda wurden 100 g Eisenoxydhydrat genommen und dazu 100 ccm 1 % ige Na_2SO_4 -Lösung in Calciumbikarbonat zugegossen. Nach 3—4 Tagen wurde die ganze Masse mit CO_2 gesättigt und danach filtriert. Das

¹ VAN BEMMELEN, *Land. Vers.-Station* 35, 69.

² l. c.

erste Filtrat wurde in einem Wasserbade in einer Platinschale bis zur Trockne abgedampft, der Rückstand einige Male in Wasser gelöst und wieder abgedampft und schliesslich abfiltriert, nachdem einige Kubikcentimeter Wasser hinzugefügt worden waren. Das Filtrat reagierte schon stark alkalisch und entwickelte Kohlensäure bei der Einwirkung von Säuren; es enthielt auch keine Calciumsalze ausser den schwachen Spuren, deren Vorkommen im Filtrat durch die geringe Lösbarkeit von CaCO_3 in der Lösung von Na_2SO_4 zu erklären ist. Mit den nächsten Filtraten wurde auf dieselbe Art und Weise verfahren. Wenn der trockene Rückstand nach der Bearbeitung mit Wasser nicht mehr alkalisch reagierte, dann konnte man in dem wässerigen Auszuge schon lösbare Calciumsalze (Gips) wahrnehmen. Das deutete schon darauf hin, dass sich im Filtrate vom Hydrogel zwar noch Soda befindet, dass aber in ihm die Gipslösung prevaliert, welche beim Abdampfen durch die Wirkung des Natriumkarbonats in CaCO_3 übergeht.

Die Bildung von Soda bei der gegenseitigen Einwirkung von NaCl und Calciumbikarbonat auch bei Abwesenheit des Hydrogels wurde ebenfalls durch HILGARD auf Grund des Farbenwechsels des Indikators bewiesen, obgleich es ihm auch nicht gelungen ist, Soda zu isolieren, da CaCl_2 , eines der Reaktionsprodukte, nicht durch Alkohol und nicht durch Abdampfen zu entfernen ist, und die Reaktion umkehrbar wird. Wenn man aber in das Wirkungsfeld des NaCl und Calciumbikarbonat das Hydrat von Eisen- oder Aluminiumoxyd einführt und es einige Tage reagieren lässt, so kann man nicht nur Sodabildung konstatieren, sondern eine geringe Quantität dieses Salzes isolieren. Nach der Filtration der Reaktionsprodukte reagierten die ersten Filtrate nicht auf Soda, weil die Absorptionsfähigkeit von CaCl_2 geringer als diejenige von Soda ist, besonders in Beziehung zum Eisenoxydhydrate; aber bei weiterem Durchwaschen des Niederschlages wurde im Filtrate die alkalische Reaktion immer merkbarer und verschwand nicht beim Abdampfen, obgleich auch hier die umgekehrte Reaktion teilweise stattfand, d. h. CaCl_2 sich in CaCO_3 nach folgender Gleichung verwandelte:



Da aber das Waschwasser mehr Soda als CaCl_2 enthielt, so konnte man aus dem trockenen Rückstand, welcher nach dem Abdampfen des Waschwassers erhalten war, etwas Soda gewinnen. Soda entsteht aus CaCl_2 und Na_2SO_4 nicht nur bei der Wirkung von Calcium-

karbonat, sondern auch bei der Wirkung von Ammoniumkarbonat. Ich habe Chlornatrium der Einwirkung von CO_2 und Ammoniumkarbonat in Gegenwart der Hydrate von Eisen- oder Aluminiumoxyd unterworfen. Nachdem diese Masse einige Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur geblieben, und von Zeit zu Zeit Kohlensäure durchgelassen war, ging ich zur Bestimmung der Soda in den Reaktionsprodukten. Da aber die Absorptionsfähigkeit des Natriumkarbonats und Chlorammoniums nicht die nämliche ist, d. h. die des Chlorammonium geringer ist, da die Reaktion eine umkehrbare und Chlorammonium und Natriumkarbonat die Anfangsprodukte geben können, so habe ich nicht gehofft, daß es mir gelingen wird, Soda schon in dem ersten Filtrate und Waschwasser anzutreffen, sondern glaubte es erst in den nächstfolgenden aufzufinden.

Das Experiment hat auch wirklich meine Vermutung bestätigt. Das erste Filtrat nach dem Abdampfen und Glühen erwies überhaupt keine alkalische Reaktion, aber in dem Maße, wie in dem Waschwasser die Chloride sich verminderten, enthielt der nach dem Abdampfen erhaltene Rückstand immer mehr und mehr Soda und entwickelte bei der Wirkung von Säuren eine reichliche Menge Kohlensäure.

Das schwefelsaure Natriumsalz bildet Soda ganz ebenso wie Chloratrium, wenn man auf dieses Salz mit Ammoniumkarbonat in Gegenwart von Hydraten einwirkt. Zur Reaktion wurden gegen 100 g Eisenoxyd oder Aluminiumoxydhydrat genommen und zu ihm 100 ccm einer Lösung, welche 1 % Na_2SO_4 und 1 % $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ enthielt, zugegossen. Durch diese Mischung wurde Kohlensäure durchgeleitet und das Ganze einige Tage aufbewahrt. Nach der Filtration der ganzen Masse wurde das Filtrat in einem Wasserbade abgedampft, wobei das ganze Ammoniumkarbonat während wiederholten Abdampfens in einer Platinschale verschwand. Der Rückstand erwies keine alkalische Reaktion, enthielt keine Soda und bestand aus schwefelsaurem Natrium und schwefelsaurem Ammonium. Ich wiederholte einige Male das Durchwaschen des Hydrates auf dem Filter und nachdem ich die Filtrate eins nach dem anderen abdampfte, entsprechend meinem Verfahren bei der Untersuchung der Reaktion zwischen NaCl und Ammoniumkarbonat, bekam ich schließlicb einen trockenen Rückstand, welcher alkalisch reagierte, bei der Einwirkung von Säuren Kohlensäure entwickelte und keine ammoniakalischen Salze mehr enthielt. Der Unterschied in der Verteilung der Soda und der ammoniakalischen Salze beruht auf der Ungleichheit der Absorptionsfähigkeit des Hydrats im Verhältnisse zu diesen Salzen:

das wässrige Hydrat, in dessen Anwesenheit ich die Reaktion studierte, absorbiert reichlicher Soda, als die ammoniakalischen Salze.

Wie aus dem Angegebenen zu ersehen ist, kann sich also Soda aus den Lösungen von Na_2SO_4 oder NaCl unter Einwirkung von Ammoniumkarbonat oder Calciumbikarbonat in Gegenwart von Eisen- oder Aluminiumoxydhydrat bilden, welche nach ihren physikalischen Eigenschaften an Lehm Boden und Zeoliten erinnert.

Die Bildung von Soda in der Natur aus schwefelsaurem Natrium oder Chlornatrium und Calciumbikarbonat liegt ausser jeglichem Zweifel; die Untersuchung von Sodaboden oder von Boden, welcher sodahaltige umgiebt, hat in den bisherigen Untersuchungen einen mehr oder weniger reichlichen Gehalt an Calciumkarbonat ergeben. Dieses kann sich unter der Einwirkung von CO_2 in Wasser lösen und beim Zusammentreffen mit Na_2SO_4 oder NaCl , das in salzhaltigem Boden vorhanden ist, wird Soda gebildet. Was aber den Anteil an der Sodabildung des Ammoniumkarbonates anbetrifft, so scheint es mir, ist die Rolle dieser Substanz eine wichtige und kommt in Frage, soweit Ammoniumkarbonat in der Natur verbreitet ist. Ammoniumkarbonat bildet sich bei der Verwesung organischer Substanzen; Boden, welche an Humus reich sind, können als Bildungsquelle dieser Substanz dienen.

Um die Bedeutung des Ammoniumkarbonats bei der Sodabildung anzugeben, werde ich auf eine ganze Reihe von Analysen der sich herauskrystallierten Salze im Gebiete der sogenannten alkalischen Boden von Kalifornien hinweisen,¹ in welchen neben Soda sich noch ammoniakalische Salze und eine grosse Menge von Nitraten befindet; diese letzteren sind unbestreitbar beim Nitrifikationsprozesse aus den ammoniakalischen Salzen hervorgegangen, welche, bevor sie sich in Nitrite und Nitrate oxydierten, noch am Prozesse der Sodabildung teilnehmen konnten. In diesem Gebiete der alkalischen Boden enthalten nicht nur die sich herauskrystallisierenden Salze ammoniakalische Salze in sich, sondern der Boden selbst; besonders solcher, welcher an Humus reich ist, enthält solch eine Menge Ammoniak, dafs, nach HILGARD's Angabe, man seine Anwesenheit schon dem Geruche nach bemerken kann. Wenn sich im Boden schwefelsaures Natrium oder Chlornatrium

¹ HILGARD, *Forschungen auf dem Gebiete der Agrik. Physik* 16, 82.

befinden, und die äusseren Verhältnisse der Erhaltung der gebildeten Soda günstig sind, so kann offenbar das Ammoniumkarbonat sich auch beim Sodabilden betheiligen. So enthält also das Wasser, wie die Analyse zeigt, eine bedeutende Menge von schwefelsaurem und Chlornatrium, auf Grund deren sich Soda bilden konnte, entweder bei Wirkung von Calciumbikarbonat, oder bei der Einwirkung von Ammoniumkarbonat.

Die Analyse wird uns zeigen, daß wie im Schlamme ammoniakalische Salze vorhanden sind, so auch Calciumkarbonat.

Die mechanische Analyse des Schlammes ist in SCHÖNE's Apparat gemacht worden, wobei sich folgende Resultate ergaben:

Durchmesser der Körner			
1. Großkörniger Sand	. . .	2—0.5 mm	0.73 %
2. Mittelmäßiger	„ . .	0.5—0.2 mm	1.27 „
3. Feiner	„ . .	0.2—0.05 mm	6.09 „
4. Staubartiger	„ . .	0.05—0.005 mm	8.23 „
5. Thonteile	0.005 mm	83.68 „

Die mikroskopische Untersuchung der Thonteile zeigte, daß sie nicht ausschließlich aus amorphen Substanzen bestehen, sondern daß in ihnen außer Thon und amorpher Kieselsäure auch noch feine Abbrüche von krystallinischen Körpern vorhanden sind, welche das Licht polarisieren. Diese Krystalle bestehen aus mikroskopischen Krystallen des Kalkspathes, aus Abbrüchen des Feldspathes (Orthoklas) und aus Quarz.

Die Untersuchung des grobkörnigen Sandes, welcher mit dem Apparate von SCHÖNE abgesondert wurde, erwies, daß auch dieser Sand hauptsächlich aus größeren Krystallen von Kalkspath, Quarz, Feldspath, sowie auch aus Magneteisen bestand.

Ich begnügte mich nicht mit der Absonderung der mechanischen Teile des Schlammes auf Grund der Gröfse ihrer Partikel, sondern schied sie auch nach ihrem spez. Gewichte aus einander. Zu diesem Zwecke wurde die Schlammmasse folgendermaßen zubereitet: zur Zerstörung der organischen Substanzen, welche die Untersuchung unter dem Mikroskope hinderten, wurde der Schlamm mit Chrom- und Schwefelsäure erwärmt, wobei auch der Kalkspath zerstört wurde, dessen Anwesenheit sonst aber wiederholt konstatiert war; nachdem wurde alles in heißem Wasser durchgewaschen, die übriggebliebene Masse mit einer Sodalösung bearbeitet und nach dem Entfernen derselben in einem Wasserbade abgetrocknet.

Der auf solche Weise erhaltene weisse Rückstand, in welchem weder organische noch Thonsubstanzen mehr vorhanden waren, wurde in einen Scheidetrichter hineingelegt und dann mittelst TOULET'scher Flüssigkeit mit dem spez. Gew. — 2.92 dunkle Krystalle abgesondert, deren Menge sehr gering war.

Die Untersuchung dieser Krystalle in polarisiertem Lichte zeigte, daß sie aus Hornblende bestehen, deren Auslöschungswinkel verschieden war — für einige 13° , für andere 9° ; der Pleochroismus schwankte zwischen dem gelben und grünen Lichte, für andere aber zwischen dem gelben und braunen; ausser Hornblende sind in dieser Fraktion noch Krystalle des Bronzites gefunden — von bräunlicher Farbe; unter dem Mikroskope zeigen sie charakteristische Farben, nach deren Richtung der Auslöschungswinkel 0° war; in den Krystallen des Bronzites waren Einschlüsse von Magneteisen.

Nachdem die angegebene Fraktion abgesondert war, wurde THOULE's Flüssigkeit so lange mit einer schwachen Lösung von Jodkalium vermischt, bis ihr spez. Gew. gleich 2.65 wurde. Die dabei abgesonderte Fraktion bestand fast ausschliesslich aus Quarz, welcher den Hauptbestandteil des Sandes bildete. Die dritte Fraktion wurde in einer Flüssigkeit mit spez. Gew. 2.5—2.55 gesammelt. Diese Fraktion, wie RETGER's¹ zeigte, besteht hauptsächlich aus Orthoklas. Die Untersuchung unter dem Polarisationsmikroskop zeigte, daß die ganze Masse fast ausschliesslich aus Feldspath (Orthoklas) bestand, zwischen welchem sich auch Krystalle von Sanidin bemerkbar machten, welche nach dem Gesetze der Karlsbader Zwillinge gebildet sind. Trotz genauester Untersuchung liess sich kein Plagioklas nachweisen.

Also bestehen alle starren Teile des Schlammvulkanes aus amorphem Thon, amorpher Kieselsäure, aus Quarz, Orthoklas, Sanidin, Hornblende, Bronsit des Kalkspathes und Magnetites; der petrographische Charakter des Schlammes erinnert also an den Bestand der Vulkane bei Baku, welche von SJÖGREN untersucht worden sind.²

In dem Ahtalaschen Schlamm befinden sich ammoniakalische Salze. Um sie zu entdecken, nahm ich 200 g feuchten Schlammes und fügte eine KOH-Lösung hinzu. Das entwickelte Ammoniak wurde durch Salzsäure absorbiert. Nach dem Abdampfen des Über-

¹ *Neues Jahrb. Mineral.* (1895) 1, 16.

² *Verhandl. d. k. k. geol. Reichsanstalt* 1887, 165.

schusses des Chlorwasserstoffes wurde Ammoniumplatinchlorid gebildet und in ihm die Ammoniakmenge bestimmt, welche in trockenem Schlamm 0.008 % beträgt. Das aus dem Schlamme gewonnene Ammoniak erwies sich als nicht rein, sondern wurde von flüchtigen Aminbasen begleitet. Die Anwesenheit der organischen Säuren in dem Wasser des Vulkanes einerseits, das Auffinden in dem Schlamme andererseits und organischer ammoniakalischer Basen und Ammoniak läßt vermuten, daß das Naphta, welches sich in diesem Vulkane befindet, seinen Ursprung organischen Überbleibseln vegetabilischer oder animalischer Natur zu verdanken hat.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Juli 1898.

Chemische Analyse des Meteoriten von Migheja.

Von

P. MELIKOFF und W. KRSCHISCHANOWSKY.

Der Meteorit von Migheja fiel am 9. Juni 1889 im Dorfe Migheja (Gouvernement Kherson, Elisabethgrader Kreis). Er bildet eine verhältnismäßig spröde, von amorpher Kohle durchdrungene Masse. Bei Berührung mit Gegenständen hinterläßt der Meteorit auf ihnen eine Spur und giebt einen schwarzen Strich auf Papier. Seine Rinde hat eine matte Oberfläche mit dunkelgrauem Schiller; im Innern der Masse sind weiße, mikroskopische Bestandteile bemerkbar. Beim Reiben verbreitet der Meteorit einen charakteristischen Geruch, an bituminöse Körper erinnernd.

Bevor dieser Meteorit in das mineralogische Kabinett der Neurussischen Universität gebracht wurde, wurde ein Teil desselben von STANISLAUS MENNIER für das Pariser Museum erworben und der chemischen Analyse unterworfen.¹ Da aber die Analyse dieses Meteoriten von MENNIER nicht vollständig war, nahmen wir dieselbe vor. Der Direktor des Mineralogischen Kabinetts der Neurussischen Universität, Prof. Dr. R. A. PRENDEL, stellte uns einen Teil derselben zur Verfügung, wofür wir ihm unseren Dank aussprechen.

Der Meteorit von Migheja enthält 1.4% hygroskopischen Wassers, welches er bei 105° C. verliert. Dieses Wasser ist ohne Zweifel tellurischer Herkunft, denn nach dem Austrocknen nimmt der Meteorit, in der Luft gelassen, wieder sein ursprüngliches Gewicht an.

Für die chemische Analyse wurde ein Stück aus der Mitte des Meteoriten genommen und aus demselben ein gleichartiges Pulver bereitet. Die Analyse begann mit der Untersuchung des im Wasser sich lösenden Teiles.

¹ *Compt. rend.* 109, 976.

Zu diesem Zwecke wurden 10 g des Pulvers mit einem Liter warmen, destillierten Wasser übergossen und in dieser wässerigen Lösung wurde gefunden:

SiO ₂	0.03 ‰	K ₂ O	0.08 ‰	S ₂ O ₂	0.12 ‰
CaO	0.17 „	Na ₂ O	0.68 „	Cl	0.04 „
MgO	0.25 „	SO ₃	0.85 „	Organ. Subst.	0.53 „

Wie aus dieser Analyse ersichtlich ist, enthält die wässerige Lösung außer Basen noch Salze der Schwefel- und Thioschwefelsäure; die Anwesenheit letzterer wurde durch charakteristische Reaktionen konstatiert. Schwefelsaure Salze sind wohl durch Oxydation der schwefeligen Alkalien und Erdalkalimetalle entstanden. Was aber die thioschwefelsauren Alkalien anbetrifft, so sind sie wahrscheinlich durch Oxydation des Schwefels zu schwefeliger Säure entstanden, welche mit dem freien Schwefel Thioverbindungen bildete. Thioschwefelsaure Salze wurden auch von FRIEDHEIM im Meteorit „Concepcion“ gefunden.¹

Die Natur der im Wasser löslichen organischen Körper des Meteoriten von Migheja war aus folgendem Grunde schwer festzustellen. Ein bekannter Liebhaber und Sammler von Meteoriten, J. SIMASCHKO, hat den Meteorit, bevor dieser in das mineralogische Kabinett der Neurussischen Universität gebracht wurde, für sich erworben und, wahrscheinlich in der Absicht, einen Abguß von diesem abzunehmen, hat er ihn mit einer Schicht von Fett bedeckt, welches teilweise auch in das Innere des Meteoriten eingedrungen war. Deshalb haben sich zu den organischen Bestandteilen desselben noch fremde organische Verbindungen beigemischt. Dies erklärt uns die Anwesenheit einiger flüchtigen fetten Säuren, darunter der Ameisensäure, in der wässerigen Lösung.

Es ist sehr zu bedauern, daß so unvorsichtiges Behandeln des Meteoriten die Möglichkeit ausschloß, die Natur der im Wasser löslichen organischen Körper näher zu untersuchen. Der unlöslich gebliebene Teil des Pulvers wurde mit verdünnter (30 ‰) Salzsäure behandelt. Die Auflösung geschah in einer Platinschale, anfangs im kalten, dann während einiger Stunden unter Erwärmen auf dem Wasserbade. Beim Begießen des Meteoriten mit Salzsäure machte sich ein schwaches Ansetzen von Schwefelwasserstoff bemerkbar, was auf Anwesenheit von Schwefelmetallen hinweist.

¹ *Sitzungsberichte der k. Br. Akad. d. Wissenschaften* 1888, 363.

Die Analyse des in HCl (4) löslichen Teils gab folgende Resultate:

SiO ₂	24.29 %	MnO	0.55 %	Ni	1.01 %
CaO	1.85 „	K ₂ O	0.13 „	P	0.15 „
MgO	18.10 „	Na ₂ O	1.25 „	S(aus Schwefel-	
FeO	26.75 „	Al ₂ O ₃	1.38 „	wasserstoff). .	0.09 „

Beim Auszug der Kieselsäure, die sich aus den durch Salzsäure zersetzten Silikaten bildete, durch Soda, wurde zugleich auch Schwefel ausgezogen nebst einem geringen Teil von organischen Stoffen. Darum wurde bei Bearbeitung der Sodalösung mit Salzsäure ein Austreten von Schwefelwasserstoff und eine Ausscheidung von Schwefelmilch beobachtet; außerdem färbte sich die Flüssigkeit durch die organischen Substanzen etwas braun. Oben ist erwähnt worden, daß der Meteorit thioschwefelsaure Alkalien enthält. Darum durften wir nicht unberücksichtigt lassen, daß ein Teil des Schwefelwasserstoffes, welcher sich bei Zersetzung der Metallsulfide bildete, durch schwefelige Säure zu Schwefel oxydiert wird. Es mußte daher bei Berechnung der Schwefelmetalle dieser Umstand berücksichtigt werden und zu dem Quantum 0.09% Schwefel, welches bei der Bestimmung des Schwefelwasserstoffes gefunden wurde, mußte noch 0.08% Schwefel addiert werden. Diese 0.08% sind es, welche sich aus dem Schwefelwasserstoff auf Kosten der aus den Thiosäuren sich bildenden schwefeligen Säure oxydieren konnten.

Es mußte somit, den Schwefelmetallen entsprechend, 0.17% Schwefelwasserstoff vorhanden sein. Das gesamte Quantum Schwefel beträgt 3.69% und besteht aus folgenden Bestandteilen: Schwefel in Eisensulfid —0.17%, in Thiosäuren —0.08%, in Schwefelsäure —0.34% und endlich freier Schwefel —3.10%.

Zur Bestimmung der freien Metalle im Meteorit benutzten wir anfangs das Verfahren von BOUSSINGAULT,¹ erhielten aber dabei ungünstige Resultate, weil bei der Behandlung mit Quecksilberchlorid in die Lösung nur ein geringer Teil des Nickels übertrat, welcher durchaus nicht demjenigen Quantum entsprach, welches bei Auflösung des Meteoriten durch Salzsäure gefunden wurde. Was das Eisen anbetrifft, so löste sich keine Spur desselben in Chlorquecksilber. Dieselben Resultate erhielten wir, als an Stelle des Chlor-

¹ *Etudes s. la transformation du fer en acier*, S. 8.

quecksilbers das Doppelsalz von Chlorquecksilber und Chlorammonium nach dem Verfahren von FRIEDHEIM¹ angewandt wurde. Eine analoge Erscheinung beobachtete auch FRIEDHEIM bei der Untersuchung des kohlenstoffreichen Meteoriten „Concepcion“.

Es mißlang somit die Bestimmung der Menge der freien Metalle auf direktem Wege und wir sahen uns genötigt, die Berechnung indirekt zu vollführen: nach Verteilung der Kieselsäure unter den Basen (die Thonerde ausgenommen) berechneten wir nach ihrem Reste die entsprechende Menge des Eisenoxyduls für die basischen Silikate; den übrigen Teil des Eisenoxyduls berechneten wir als metallisches Eisen. Der Teil des Meteoriten, welcher sich in Salzsäure löste und nach Absonderung der Kieselerde mittels Soda 90.02 % betrug, zeigte folgende Zusammensetzung:

SiO ₂	24.29 %	
CaO	1.85 „	
MgO	18.10 „	
FeO	22.63 „	
MnO	0.55 „	
Na ₂ O	1.25 „	
K ₂ O	0.13 „	
Al ₂ O ₃	1.38 „	
S (freier + Schwefelsäure + Thiosäure)	3.52 „	
FeS	0.46 „	{ Fe = 0.29 % S = 0.17 „
Fe (Metall)	2.94 „	
Ni + Co	1.01 „	{ Ni = 0.82 Co = 0.19 } NiFe ₃ = 3.95 %
P	0.15 „	

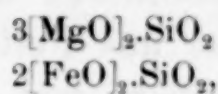
Den in Salzsäure sich lösenden Teil der Silikate aufzählend (die in Wasser sich lösenden Teile abgezogen), und sie für 100 annehmend, erhalten wir folgendes:

SiO ₂	35.91 %	O = 19.15 %	} = 19.40 %
CaO	2.48 „	O = 0.99 „	
MgO	26.41 „	O = 10.56 „	
FeO	33.42 „	O = 7.44 „	
MnO	0.81 „	O = 0.18 „	
Na ₂ O	0.84 „	O = 0.22 „	
K ₂ O	0.07 „	O = 0.01 „	

Das Verhältnis des Sauerstoffes der Kieselsäure zum Sauerstoff

¹ *Etudes s. la transformation du fer en acier*, S. 345.

der Basen zeigt, daß es ein Mono-Silikat — Olivin — ist von folgender Zusammensetzung:



worin ein Teil Magnesium durch Calcium und ein Teil des Eisens durch Mangan ersetzt ist.

Außerdem enthält der in Säure lösbare Teil (A), wie aus oben-angeführter Tabelle ersichtlich, Aluminiumoxyd und Spuren von Chromoxyd.

Der ungelöst gebliebene Teil (B) stellt nach Behandlung mit Salzsäure und Soda eine schwarze Masse vor, welche in Bezug auf den ganzen Meteorit 9.98% beträgt und aus amorpher Kohle — 2.63%, unlöslichem Silikat — 5.89% und Chromeisenerz — 1.62% besteht.

Zur Entfernung der Kohle und zur Untersuchung der mineralischen Bestandteile des unlöslichen Teils des Meteoriten wurde der Rest auf schwachem Feuer geglüht unter starkem Zutritt des Sauerstoffes der Luft, wobei die ganze Kohle rasch verbrannte und eine hellgraue Masse unterblieb. Die mikroskopische Untersuchung dieser Masse zeigte, daß sie größtenteils aus rhombischem Pyroxen mit Einschluss von Glas und geringen Mengen von Chromeisenerz besteht.

Wenn wir das Chromeisenerz aus dem unlöslichen und durchgeglühten Teile ausschließen und den Rest zu 100 annehmen, so erhalten wir folgende Zahlen:

SiO ₂	. . .	54.27 %	O = 28.94 %	} = 14.88 %
CaO	. . .	4.35 „	O = 1.24 „	
MgO	. . .	29.68 „	O = 11.87 „	
MnO	. . .	1.73 „	O = 0.39 „	
FeO	. . .	3.42 „	O = 0.76 „	
Na ₂ O	. . .	2.02 „	O = 0.39 „	
K ₂ O	. . .	0.02 „	O = 0.10 „	
Al ₂ O ₃	. . .	4.08 „		

Die chemische Zusammensetzung und das Verhältnis des Sauerstoffes des Silikats zu demjenigen der Basen zeigt, daß der rhombische Pyroxen ein Enstatit ist. Da wir die Natur der organischen Bestandteile des Meteoriten untersuchen wollten, nahmen wir 20 g feinen Pulvers und behandelten es mit wasserfreiem Äther bei längerem Erwärmen unter einem Rückflusskühler. Der Äther entzieht die organischen Körper, den Schwefel und einen geringen Teil mineralischer Körper.

Der Schwefel wurde durch Schütteln der Ätherlösung mit Quecksilber entfernt. Nach Abdestillieren des Äthers blieb ein unbedeutender Rest übrig, welcher aus Fetten bestand, deren Anwesenheit im Meteorit, wie oben erklärt, rein zufällig war; außerdem aus schweren Kohlenwasserstoffen, welche dem Geruche nach an die schweren Überreste der Naphta erinnerten und weder in Wasser noch in Alkalien sich lösten. Darauf wurden die Kohlenwasserstoffe von den Fetten mittels Verseifung durch eine konzentrierte Ätzkalilösung getrennt. Die erhaltene Menge der Kohlenwasserstoffe war aber eine so geringe, daß es uns nicht gelang, ihre chemische Zusammensetzung näher zu prüfen.

Einige Meteorite, wie z. B. „Concepcion“, „Kova“, die dem von uns untersuchten analog sind, enthalten stickstoffhaltige Substanzen; aus diesem Grunde untersuchten wir den Meteorit von Migheja auch in dieser Hinsicht, erhielten aber negative Resultate.

Die Ergebnisse unserer Untersuchung zusammenstellend, kommen wir zu folgendem:

1. Der Meteorit besteht aus:

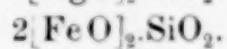
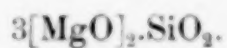
SiO ₂	27.49 %
CaO	2.11 „
MgO	19.85 „
FeO	26.95 „
MnO	0.65 „
Na ₂ O	1.37 „
K ₂ O	0.17 „
Al ₂ O ₃	1.62 „
FeS	0.46 „
NiFe ₃	3.95 „
Chromeisenerz	1.62 „
P	0.15 „
Freiem Schwefel . . .	3.10 „
SO ₃	0.85 „
S ₂ O ₂	0.12 „
Amorpher Kohle . . .	2.63 „
Hygroskop. Wasser . .	1.40 „
	<hr/> 94.49 %

Die übrigen 5.51 % bilden wahrscheinlich organische und andere Körper, welche von uns nicht bestimmt wurden.

2. Der Meteorit von Migheja enthält freien Schwefel, schwefelsaure und thioschwefelsaure Salze und schwefligsaure Metalle.

3. Die freien Metalle sind nicht ganz in Chlorquecksilber löslich und nur ein Teil des Nickels wird durch dasselbe angegriffen.

4. Das lösliche Silikat besteht hauptsächlich aus Olivin folgender Zusammensetzung:



5. Das unlösliche Silikat ist ein Bisilikat aus der Gruppe der Pyroxene — ein Enstatit.

6. Der Meteorit besteht, aufser aus amorpher Kohle, aus Kohlenwasserstoffen, die dem Geruche nach an die schweren Reste der Naphta erinnern.

Odessa, Universität, 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Juli 1898.

Einige jodometrische Untersuchungen.

Von

GUNNER JÖRGENSEN.

Herr C. F. WALKER¹ hat einen Aufsatz veröffentlicht, in welchem er die von RIEGLER vorgeschlagene Methode zur Titration von Natriumthiosulfat mittels Jodsäure kritisiert. Er meint, daß die Methode unbrauchbar ist, weil er kein konstantes Verhältniss zwischen Jodsäure und Natriumthiosulfat erlangen kann; es gelingt ihm aber nicht, die Ursache zu ermitteln. Ich habe einen von mir verfaßten Aufsatz veröffentlicht,² der meiner Ansicht nach sehr nah eine Lösung der Frage gewährt, und ich will es deshalb nicht unterlassen, den diesen Gegenstand betreffenden Abschnitt hier wiederzugeben.

Freilich habe ich die Umsetzung zwischen Jodsäure und Natriumthiosulfat nicht untersucht, sie muß aber außer Zweifel der Kombination: Salzsäure, Kaliumjodat, Thiosulfat entsprechen.

Einige Verhältnisse betreffs jodometrischer Titrationsen.

Prof. KJELDAHL³ hat seine Untersuchungen über die Anwendbarkeit der jodometrischen Säuretitrationen bei Ammoniakbestimmungen dargelegt und weist hier nach, daß man zu genauen Resultaten gelangen kann, wenn man stets in gleichartiger Weise arbeitet, trotzdem daß Schwefelsäure durch Versetzung mit Überschufs von Kaliumjodat und Jodkalium nicht sofort die theoretisch berechnete Menge von Jod, weder bei noch ohne Gegenwart von Ammoniumsalzen, frei macht, daß aber immer nach dem Verlauf der kurzen Titrationszeit ein gleich großes Maß von Thiosulfatlösung fehlen wird, wenn nur das Volumen der Lösung das gleiche

¹ *Z. anorg. Chem.* (1898) **16**, 99.

² *Oversigt over det kgl. danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger*, 1897, 351.

³ *Carlsberg Laboratoriets Meddelelser* **2**, 323.

ist. Durch Einstellen der Thiosulfatlösung auf die Säure, nachdem man das Ammoniak aus einem bekannten Gewicht von reinem Ammoniumsalz in dieselbe hinein destilliert hat, und ohne Ammoniak, kann man die Konzentration der Säure zur Benutzung bei diesen Titrationen berechnen.

Später hat Prof. KJELDAHL in seinem Aufsatz über das Reduktionsvermögen der Zuckerarten¹ mitgeteilt, daß es möglich ist, die Menge von schwachen Säuren zu bestimmen, wenn man nach Zusatz von Jodkalium und Kaliumjodat mit Überschufs von Thiosulfat versetzt und nach Stehen mit Jodlösung zurücktitriert.

Um zu untersuchen, ob es nicht möglich wäre, die gewöhnlichen jodometrischen Säuretitrationen in letzterer Weise auszuführen, wodurch man, vorausgesetzt daß die Reaktion vollständig erfolgt, eine exakte theoretische Grundlage des Prozesses erzielen würde, habe ich verschiedene Versuche, teils mit und teils ohne Ammoniumsalz, angestellt, welche aber bewiesen haben, daß dies nicht thunlich ist, sondern daß die Ammoniakbestimmungen immer zu niedrig ausfallen.

Ehe ich weiter gehe, soll hier die Konzentration der verwandten Lösungen angeführt werden.

Die Jodlösung, die Natronlösung, die Salzsäure und die Schwefelsäure A waren $\frac{1}{10}$ normal, die Natriumthiosulfatlösung war $\frac{1}{5}$ normal, die Kaliumjodatlösung war $\frac{1}{30}$ normal, die Jodkaliumlösung war $\frac{1}{4}$ normal und die Schwefelsäure B war ein wenig konzentrierter als normal. Die Ammoniaklösung war eine etwa $\frac{1}{10}$ normale, sie änderte aber ihren Titer während der Aufbewahrung; ihre Konzentration wurde deshalb bei jedesmaliger Benutzung der Schwefelsäure A gegenüber festgestellt.

Da in den folgenden Berechnungen als Einheit Atome und Moleküle von $\frac{1}{100}$ mg gewählt sind, wird hier die Konzentration der benutzten Lösungen, in diesen Einheiten ausgedrückt, angegeben:

1 ccm enthält:

Jodlösung	10	$\frac{1}{100}$ mg Atome.
Natronlösung	10	$\frac{1}{100}$ mg Moleküle.
Thiosulfatlösung . . .	10	$\frac{1}{100}$ mg "
Salzsäure	10	$\frac{1}{100}$ mg "
Schwefelsäure A . . .	5	$\frac{1}{100}$ mg "
B . . .	52.1	$\frac{1}{100}$ mg "
Kaliumjodatlösung . .	$3\frac{1}{3}$	$\frac{1}{100}$ mg "
Jodkaliumlösung . . .	25	$\frac{1}{100}$ mg "

¹ Carlsb. Laborat. Medd. 4, 27.

Wenn im folgenden von ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, ccm Schwefelsäure *B* u. s. w. gesprochen wird, sind immer die hier genannten Lösungen gemeint. Als Indikator ist bei Neutralisationen Phenolphthalein angewandt, ausser wenn Ammoniumverbindungen gegenwärtig waren, in welchen Fällen Lakmoid benutzt wurde. Letzteres giebt, wenn sich nur starke Säuren in der Lösung finden, mit einem Tropfen $\frac{1}{10}$ -norm. Natrons einen deutlichen Übergang von rot in violett, während die Änderung von blauer in violette Färbung mir nicht völlig so scharf scheint; jedoch kann man durch Zurücktitation dieselbe Genauigkeit erzielen, weshalb in keinem Falle von Ablesungsfehlern über 0.1 ccm die Rede sein kann. Bei den Titrationen mit Jod oder Thiosulfat ist nur die gelbe Farbe des Jods benutzt; dieser Übergang ist aber bei Tageslicht so scharf, daß er bei den verwandten Verdünnungen völlig genügend ist.

Betreffs der Schwefelsäurebestimmungen als Baryumsulfat soll bemerkt werden, daß sie durch Fällen in schwach salzsaurer, warmer Lösung mittels Chlorbaryum ausgeführt sind, indem ich keine wesentliche Einwirkung der Salzsäure oder der Erwärmung auf die Tetrathionsäure habe verspüren können.

TOPP meint dagegen eine solche Einwirkung beobachtet zu haben;¹ sein Aufsatz war mir aber nicht bekannt, als diese Versuche angestellt wurden. Nur wenn die Erwärmung zu lange fortgesetzt oder zu stark gewesen ist, entsteht mehr Schwefelsäure, aber in dem Falle wird das Filtrat schwefelige Säure enthalten. Auf diesen Stoff habe ich indessen durch Zusatz von Jodlösung zu dem Filtrat von dem Baryumsulfat untersucht, und nur insofern keine schwefelige Säure gegenwärtig war, ist die Bestimmung mitgenommen. Die gebildete Menge von Schwefelsäure wird immer berechnet werden können, und es ergiebt sich, daß der Unterschied zwischen gefundener und berechneter Schwefelsäure nicht größer ist, als daß die Baryumsulfatbestimmungen in den meisten Fällen die Berechnungen bestätigen, und jedenfalls sind sie ebenso häufig zu niedrig als zu hoch.

Von den Versuchen, die angestellt worden sind, um zu untersuchen, ob die oben erwähnte Modifikation der jodometrischen Säuretitration sich bei Titrationen von Ammoniak anwenden liefse, sollen hier nur einige genannt werden, zu denen $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure benutzt worden ist, während einige früher angestellte Versuche, bei denen

¹ *Zeitschr. anal. Chem.* 1887, 166.

in der Vorlage Schwefelsäure gegenwärtig war, entsprechende Abweichungen ergaben. Die benutzten Mengen von Chlorammonium sind ohne Bedeutung, da nur die Differenzen zwischen dem Thiosulfatverbrauch nach Stehen mit Überschuss von Thiosulfat und dem durch die direkte Titration gefundenen eine Rolle spielen; sie werden deshalb nur annähernd angeführt, um so mehr als das Volumen der Lösungen nicht das gleiche gewesen ist. Bei den ohne Destillation angestellten Versuchen ist eine einigermaßen genau bekannte Menge von reinem Chlorammonium in Wasser gelöst, mit $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure versetzt, und die Titration hiermit ausgeführt worden. In allen Fällen wurden 20 ccm KJ und 20 ccm KJO_3 verwandt.

HCl ccm	NH_4Cl g	Direkt verbrauchte $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ccm	Versetzt mit Überschuss von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Stehen in Stunden	Jodverbrauch bei Zurücktitra- tion	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ insgesamt ccm
30	—	29.88	5	14	4.82	30.06
30	—	29.92	5	24	4.85	30.07

Nach Destillation:

30	0.16	1.15	5	14	4.50	1.65
30	0.15	1.48	5	15	4.48	2.00

Ohne Destillation:

10	0.20	9.98	5	24	4.27	10.71
10	1.13	9.98	5	20	{ 3.40 4.22	11.58 10.76

Bei der Zurücktitration in dem letzten Versuche mit dem grossen Gehalt an Chlorammonium erschien nach Verbrauch von 3.4 ccm Jod Gelbfärbung; diese verschwand aber ziemlich schnell, weshalb die Titration fortgesetzt wurde. Nach einer Stunde waren 4.22 ccm verbraucht, und hiernach hielt sich die Farbe. Bei den beiden ersten Versuchen ist der Thiosulfatverbrauch anfänglich etwa 0.1 ccm zu gering; durch Stehen mit Überschuss von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ist aber die Reaktion fortgeschritten, weshalb der Thiosulfatverbrauch ein wenig zu gross wird. Die Differenzen zwischen dem Thiosulfatverbrauch nach Stehen und anfänglich sind jedoch nur 0.18 und 0.15 ccm. In den chlorammoniumhaltigen Lösungen werden

dagegen diese Differenzen beträchtlich größer, in den drei ersten 0.50, 0.52 und 0.73, während sich aus dem vierten Versuche ergibt, daß die Methode gar nicht anwendbar ist, wenn größere Mengen von Chlorammonium gegenwärtig sind, da der Titrationsübergang nicht scharf ist. Die Erklärung dieser Erscheinungen wird im folgenden gegeben werden (siehe S. 35), indem ich, nachdem ich diese eigentümlichen Verhältnisse beobachtet hatte, die ganze Frage vornahm, um die Ursache dieser Abweichungen ausfindig zu machen.

Das Verfahren, welches mir zur Ermittlung der Ursache der genannten Verhältnisse am besten geeignet schien, war eine systematische Untersuchung der möglichen Kombinationen zwischen den reagierenden Stoffen, woraus es auffällig wäre, daß das Chlorammonium die größte Wirkung ausübte, und ich habe zu diesem Zwecke mehrere Versuche, zuerst mit Auslassung einer, dann zweier u. s. w. der gegenwärtigen Verbindungen, angestellt, um die einfachsten Kombinationen, die deutliche Nebenwirkungen aufwiesen, ausfindig zu machen, und demnächst diese Versuche in der Art variiert, daß die Nebenreaktionen so deutlich erschienen, daß es möglich wurde, dieselben zu erklären. Hier werden jedoch nur die Versuche erwähnt, die zu einer Lösung einiger der Fragen geleitet haben, indem ich eine Darstellung aller angestellten Versuche für überflüssig halte. In den Fällen, wo die Umsetzung bekannt ist — besonders die Wirkung freier Säure auf Thiosulfat — sind keine Versuche angestellt worden, wie auch die Versuche mit Tetrathionat nicht ohne gleichzeitige Gegenwart von Jodkalium ausführbar waren, weil das Tetrathionat aus Thiosulfat und Jod hergestellt wurde. Aus dieser Ursache hat die Einwirkung der Jodsäure auf Tetrathionsäure in saurer Lösung sich nicht untersuchen lassen können, indem Jod sofort freigemacht wird, wenn Jodkalium gegenwärtig ist.

Die bei der jodometrischen Säuretitration nach obiger Versuchsordnung auf einander wirkenden Stoffe sind Chlorammonium, Salzsäure, Jodkalium, Kaliumjodat, Thiosulfat und Tetrathionat, jedoch ist im Verhältnis zu Kaliumjodat und -jodid Unterschufs von Säure vorhanden; da es jedoch möglich wäre, daß völlige Neutralisation nicht zu erzielen sei, ist zu diesen Versuchen Salzsäure genommen, aber nicht in größerer Menge als daß das zugesetzte Kaliumjodat und Jodkalium im Überschufs war, wo diese beiden Stoffe verwandt wurden.

Es bildeten sich sonach 56 Kombinationen zwischen den sechs Stoffen, von denen diejenigen, welche für die in Rede stehende Frage Bedeutung haben könnten, untersucht wurden; ferner sind einige Versuche mit freiem Ammoniak und einige mit Jodlösung angestellt worden.

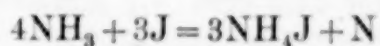
Die einfachsten Kombinationen zwischen den obigen Stoffen, wo die Wirkung eine besonders starke war, waren die folgenden:

1. Chlorammonium, Kaliumjodat, Thiosulfat,
2. Chlorammonium, Jodkalium, Kaliumjodat, Tetrathionat,
3. Salzsäure, Kaliumjodat, Thiosulfat.

1. Chlorammonium, Kaliumjodat, Thiosulfat.

Indem ich diese drei Stoffe zusammen brachte und während längerer Zeit auf einander wirken liefs, beobachtete ich, dafs die Lösung alkalisch reagierte und dafs die Titration keinen scharfen Übergang ergab; es wurden der Konzentration und der Zeit nach verschiedene Mengen von Jod verbraucht, und der letztere Teil der Jodabsorption erfolgte sehr langsam, gerade wie bei dem letzten der obigen Versuche (siehe S. 21). Ferner hatte die Menge sowohl von Thiosulfat als von Jodsäure beträchtlich abgenommen, wogegen kein Ammoniak verschwunden war.

Um die Ursache dieser Wirkung des Jods auf die ammoniakalische Lösung ausfindig zu machen, wurde eine Titration von etwa $\frac{1}{10}$ -norm. Ammoniakflüssigkeit mit Jod versucht, indem es nahe lag anzunehmen, dafs die bekannte Reaktion:



erfolgen würde, so dafs eine Titration von Ammoniak mit Jod sich ausführen liefse. Es ergab sich indessen, dafs dies nicht möglich war, indem sogar bei vorsichtiger Versetzung mit Jodlösung, wodurch das Ammoniak in verhältnismässig reichlichem Überschufs vorhanden sein mußte, Jodstickstoff ausgefällt wurde, und dieser wollte sich nicht wieder lösen. Versetzt man dagegen die Ammoniaklösung mit etwas Thiosulfat und demnächst mit Jod, so erhält man dieselbe Erscheinung wie oben beschrieben: die Lösung wird gelb gefärbt, die Farbe hält sich aber nur eine kurze Zeit, wonach mehr Jod tropfenweise zugesetzt werden kann, bis schliesslich eine bleibende Färbung erfolgt. Wird nun mit ein wenig mehr Thiosulfat versetzt, so verschwindet die Farbe, und ein gröfseres Quantum von Jod kann wieder zugesetzt werden. Dies wiederholt

sich, bis schliesslich eine bleibende Gelbfärbung sofort erfolgt, dann entspricht aber der Jodverbrauch gerade der Umbildung des jedesmal zugesetzten Thiosulfats in Tetrathionat, während er, solange der Übergang nicht scharf ist, beträchtlich grösser ist und besonders verhältnismässig am grössten, wenn die Thiosulfatmenge gering ist.

Die in dieser Weise ausgeführten Titrationen ergaben folgende Resultate:

1. Zu 22 cem $\frac{1}{10}$ Ammoniak.

Zusatz von Thiosulfat	Verbrauch von Jodlösung	Zusatz von Thiosulfat	Verbrauch von Jodlösung
0.1	1.1	2.2	11.70
0.2	1.35	2.4	12.60
0.3	1.80	2.6	13.40
0.4	2.40	2.8	14.10
0.5	3.00	3.0	14.90
0.6	3.60	3.3	15.90
0.7	4.20	3.6	16.70
0.8	4.75	4.0	17.70
0.9	5.50	4.5	18.75
1.0	6.05	5.0	19.60
1.2	7.05	5.5	20.45
1.4	8.02	6.0	21.10
1.6	9.10	6.5	21.68
1.8	10.00	7.0	22.15
2.0	10.85	8.0	23.15

Nach Destillation wurden 20.75 cem $\frac{1}{10}$ Ammoniak gefunden.

2. Zu 21.6 cem $\frac{1}{10}$ Ammoniak.

Zusatz von Thiosulfat	Verbrauch von Jodlösung	Zusatz von Thiosulfat	Verbrauch von Jodlösung
0.2	1.3	4.0	15.7
0.4	2.3	5.0	18.2
0.6	3.3	6.0	20.2
0.8	4.4	7.0	21.4
1.0	5.5	8.0	22.45
2.0	9.3	9.0	23.45
3.0	12.9	12.0	26.45

Nach Destillation wurden 20.15 cem $\frac{1}{10}$ Ammoniak gefunden.

3. Zu 22 cem $\frac{1}{10}$ Ammoniak.

Zusatz von Thiosulfat	Verbrauch von Jodlösung	Zusatz von Thiosulfat	Verbrauch von Jodlösung
1.0	4.5	6.0	19.6
2.0	8.4	7.0	21.4
3.0	11.8	8.0	22.7
4.0	14.8	9.0	23.9
5.0	17.4	10.0	24.9

Reagierte neutral. Ergab 0.0988 g BaSO_4 .

4. Zu 22 ccm $\frac{1}{10}$ Ammoniak.

Zusatz von Thiosulfat		Verbrauch von Jodlösung
25.0	schnell	34.0
	nach 20'	39.9

Die Farbe hielt sich. Nach Destillation wurden 20.7 ccm $\frac{1}{10}$ Ammoniak gefunden.

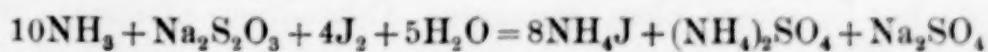
5. 22 ccm $\frac{1}{10}$ Ammoniak,

mit 25.0 ccm Thiosulfat und 47 ccm Jodlösung versetzt, standen 24 Stunden da. Es wurden dann 6.6 ccm Thiosulfat verbraucht und freie Säure, 0.4 ccm Natronlösung entsprechend, gefunden.

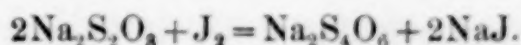
Durch Zusatz von Salzsäure nach den Titrationen wurde Jod frei gemacht, dieses verbrauchte jedoch in keinem Falle mehr als 0.1 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Die Menge von gegenwärtiger unterjodiger Säure oder Jodsäure kann demnach nur eine sehr geringe sein. Nimmt man an, daß das Jod das Thiosulfat in Tetrathionat umgebildet hat, und man subtrahiert von dem Gesamtverbrauch an Jod den Thiosulfatverbrauch, dann findet man, daß eine dem Ammoniakgehalt einigermaßen proportionale Menge von Jod übrig bleibt, was sich aus folgender Zusammenstellung ergibt:

1.	22.0	NH_3	und	15.15	Jod.
2.	21.6	„	„	14.45	„
3.	22.0	„	„	14.90	„
4.	22.0	„	„	14.90	„
5.	22.0	„	„	15.40	„

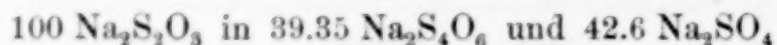
Da zugleich bei den Versuchen, wo das Ammoniak nach der Titration abdestilliert ist, ein ungefähr gleich großer Verlust daran erscheint, wäre ein Umsetzen zwischen Jod und Ammoniak zu vermuten; dies ist jedoch nicht der Fall, wogegen die Gegenwart von Ammoniak die Umbildung des Thiosulfats in Sulfat bedingt, und zwar in höherem Grade, je mehr Ammoniak vorhanden ist. Deshalb die langsame Abnahme in dem Verhältnis zwischen verbrauchtem Jod und zugesetztem Thiosulfat, bis es, wenn die Lösung neutral geworden ist, = 1 wird. Daß zugleich ein wenig Ammoniak verschwindet — wahrscheinlich als freier Stickstoff — ist gewiß, aber die Hauptreaktion ist die folgende:



neben der allgemein bekannten:



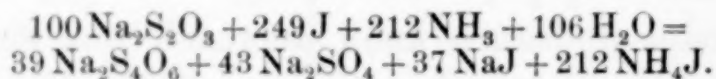
Dies geht z. B. aus Versuch 3 hervor, wo eine Schwefelsäurebestimmung ausgeführt ist. 10 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sind durch 24.9 ccm Jod in Tetrathionat und Sulfat umgebildet worden, und die Lösung ist neutral geworden. Durch Berechnung findet man, daß 249 Jod



umbilden können.

Die gefundene Menge von Baryumsulfat entspricht 42.3 Mol. Na_2SO_4 .

Da die Lösung nach der Titration neutral geworden ist, kann man die Menge von gegenwärtigem Ammoniumjodid dadurch berechnen, daß man die übrig gebliebenen Natriumatome als Jodid und die übrigen Jodatome als Jodammonium eingehen läßt. Mit einer geringen Nichtübereinstimmung wegen der Auslassung der Dezimalen wird dann die Gleichung wie folgt:



Die in dieser Weise gefundene Ammoniakmenge, 212, ist ganz gewiß ein wenig niedriger als die benutzte, 220; da aber bei den anderen Versuchen ein Ammoniakverlust konstatiert ist, wodurch die Menge bis 207 abnimmt, ist wohl diese Gleichung als mit der erfolgten Reaktion gut übereinstimmend zu nennen.¹

Nachdem ich also gezeigt habe, wie die Titration der ammoniakhaltigen Thiosulfatlösung mit Jod aufgefaßt werden kann, will ich die zur Untersuchung der Wirkung von Kaliumjodat auf Thiosulfat sowohl mit, als ohne Chlorammonium angestellten Versuche besprechen.

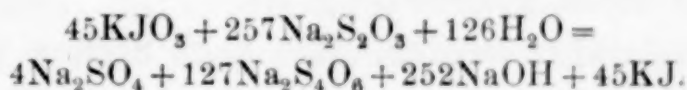
Von Versuchen mit Chlorammonium sind zwei ausgeführt, einer, wo die Menge von Kaliumjodat eben das Thiosulfat in Tetrathionat umbilden konnte, und einer, wo ein beträchtlicher Überschuss von Kaliumjodat vorhanden war.

Bei dem ersten Versuch wurden 3.5 g Chlorammonium nach Lösung mit 15 ccm KJO_3 und 30 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ versetzt; die Lösung stand in einem 100 ccm-Meßkolben mit Glasstöpsel circa 48 Stunden lang. 30 ccm der bis auf 100 aufgefüllten Flüssigkeit verbrauchten zur Neutralisation 7.7 ccm Schwefelsäure A. Darauf

¹ TOPF hat in seiner oben genannten Abhandlung (*Zeitschr. anal. Chem.* 1887, 188) die Wirkung zwischen einer ammoniakhaltigen Jodlösung und Thiosulfat untersucht und findet durch seine Untersuchungen dieselben Erscheinungen, die ich bei ammoniakhaltigem Thiosulfat und Jod gefunden habe.

wurden noch 30 ccm durch Versetzung mit derselben Menge von Schwefelsäure *A* neutralisiert, und sie verbrauchten dann 1.3 ccm Jod bis zur schwachgelben Farbe (hierdurch ist die Menge von nichtumgebildetem Thiosulfat angegeben). Mit Salzsäure angesäuert wurden 0.9 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verbraucht (welches nichtumgebildete Jodsäure ergibt).

Es sind sonach in der 100 ccm Lösung 45 Mol. KJO_3 und 257 Mol. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verschwunden und 257 Mol. freies NH_3 gebildet. Durch Berechnung der Oxydation des Thiosulfats zu einer Mischung von Tetrathionat und Sulfat aus der verbrauchten Menge von Jodsäure findet man mit Auslassung der Dezimalen:



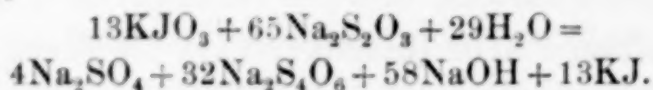
Von freiem Alkali sind 257 Mol. gefunden, während diese Berechnung 252 giebt, was für genügend übereinstimmend gehalten werden darf, so daß die obige Gleichung als Ausdruck für die Reaktion angesehen werden kann.

Ohne Neutralisation findet man dagegen ganz andere Zahlen, indem 30 ccm der Lösung (sofort) 6.97 bis 8.05 ccm Jod verbrauchten, während nach darauffolgendem Ansäuern 6.1 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verbraucht wurden. Aus diesen Titrationen wird man aber kaum auf ein Resultat schließen können.

Bei dem zweiten Versuch wurden 3.5 g Chlorammonium mit 30 ccm KJO_3 und 6.5 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ während 96 Stunden hingestellt. Nach Auffüllung bis auf 100 wurden dreimal 30 ccm entnommen. Es wurde in 30 ccm freies Ammoniak, 1.8 ccm Schwefelsäure *A* entsprechend, gefunden. In anderen 30 ccm wurde die ganze Ammoniakmenge durch Destillation mit Natron und mit 20 ccm Schwefelsäure *B* in der Vorlage bestimmt. Bei Zurücktitation wurden 12.3 ccm NaOH verbraucht, was einem Gehalt an 3.498 g NH_4Cl entspricht. Die letzten 30 ccm wurden mit $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure tropfenweise versetzt, worauf 2.0 ccm verbraucht wurden, um die Flüssigkeit gelb zu färben, was ja einen kleinen Überschufs an Salzsäure erfordert. Mittels Jodkalium und Überschufs von Salzsäure wurde Jod, 15.7 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entsprechend, freigemacht, und ferner wurden durch Fällern mittels Chlorbaryum 0.002 g BaSO_4 gefunden.

Die Reaktion kann in diesem Falle, unter Voraussetzung, daß alles Thiosulfat oxydiert ist, was sich aus den Titrationen bis Neutralisation und bis Jodfreimachen ergibt, durch folgende, aus dem

verbrauchten Kaliumjodat und Thiosulfat berechnete Gleichung ausgedrückt werden:



Von freiem Alkali sind 60, von Na_2SO_4 3 Mol. gefunden worden.

Während also zu ersehen ist, daß die Umbildung von Thiosulfat in Tetrathionat wegen der oxydierenden Wirkung der Jodsäure in sehr deutlichem Umfange geschieht, wenn Chlorammonium gegenwärtig ist, erfolgt dies nur in sehr geringem Grade, wenn Chlorammonium nicht gegenwärtig ist.

Hier soll angeführt werden, daß nach Stehen von 15 ccm KJO_3 und 30 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ während 24 Stunden 29.82 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und 14.95 ccm KJO_3 gefunden wurden.

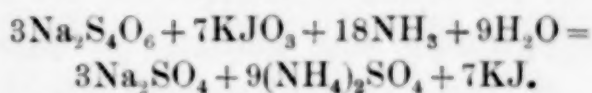
Wenn man dagegen aus obigem Ergebnis den Schluß ziehen will, daß Jodsäure in ammoniakhaltiger Lösung kaum auf Tetrathionsäure einwirkt, dann ist dies jedenfalls nicht richtig, wenn Jodkalium gegenwärtig ist, was sich aus folgenden Versuchen ergibt.

Zu einer Lösung von Natriumtetrathionat (aus 76 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ hergestellt) wurden 21.9 ccm NH_3 und 15 ccm KJO_3 gesetzt. Nach 6 Tagen verbrauchte die Hälfte nach Übersättigung mit Salzsäure 6.0 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, und es wurden 0.0252 g BaSO_4 mittels Chlorbaryum ausgefällt. Die andere Hälfte verbrauchte 8.4 ccm Schwefelsäure A zur Neutralisation. Nach Destillation wurden 21.8 ccm NH_3 wiedergefunden.

Bei dem zweiten Versuch wurde Natriumtetrathionat, aus 25 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ hergestellt, mit 26.2 ccm NH_3 und 15 ccm KJO_3 hingestellt. Nach 7 Tagen wurde gefunden, daß die Hälfte der Lösung, mit Salzsäure übersättigt, 9.2 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verbrauchte, und es wurden 0.026 g BaSO_4 gewonnen. Die andere Hälfte verbrauchte 11.2 ccm Schwefelsäure A zur Neutralisation. Nach Destillation wurden 25.8 ccm NH_3 wiedergefunden.

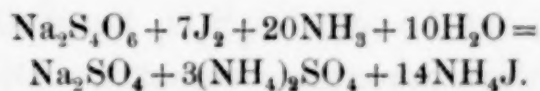
Es sind demnach bei dem ersten Versuch 30 Mol. KJO_3 verschwunden, 51 Mol. NH_3 neutralisiert und 22 Mol. SO_3 gebildet; bei dem zweiten Versuch sind 19 Mol. KJO_3 verschwunden, 38 Mol. NH_3 neutralisiert und 22 Mol. SO_3 gebildet. Von den als neutralisiert angeführten NH_3 -Mol. sind jedoch bei dem ersten Versuch 1 Mol. und bei dem zweiten 4 Mol. ganz verschwunden. Daß eine starke Einwirkung erfolgt, ist sonach unzweifelhaft; diese kann aber laut der gefundenen Zahlen nicht ausschließlich in einer Schwefel-

säurebildung bestehen, denn sowohl das neutralisierte NH_3 als die gebildete SO_3 sind im Verhältnis zu der verschwundenen Jodsäure zu niedrig. Der Prozess, der die Umbildung von Tetrathionat in Sulfat mittels KJO_3 in ammoniakhaltiger Lösung angiebt, lautet nämlich:



Es ist demnach wahrscheinlich, daß außer der Schwefelsäure eine andere Oxydationsstufe des Schwefels entstanden ist; welche dies aber ist, läßt sich nicht durch die benutzte Untersuchungsmethode entscheiden, da die Menge der umgebildeten Tetrathionsäure nicht bekannt ist. Es ist gewiß am wahrscheinlichsten, daß es Di- oder Trithionsäure ist.

Ferner ist die Wirkung freien Jods auf eine ammoniakhaltige Lösung von Natriumtetrathionat untersucht, und hieraus geht hervor, daß folgende Gleichung den gefundenen Zahlen etwa entspricht, nur sind besonders die Schwefelsäurebestimmungen zu niedrig:



Die Einwirkung erfolgt langsam, kann aber hier durch die Entfärbung der Lösung beobachtet werden.

Die beiden angestellten Versuche ergaben folgende Resultate:

1. Natriumtetrathionat, aus 20 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ hergestellt, wurde mit 21.9 ccm NH_3 und demnächst mit Jod langsam versetzt, je nachdem die Farbe abnahm. Nach 15 Stunden waren 15.8 ccm Jod verbraucht und die Flüssigkeit war so nahe neutral, daß 0.1 ccm HCl genügte. Mittels Überschusses von Salzsäure wurde Jod, jedoch nur 0.1 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entsprechend, freigemacht. Mittels Chlorbaryum wurden 0.0765 g BaSO_4 gefällt. Es wurden durch Destillation nur 20.7 ccm NH_3 wiedergefunden.

2. Natriumtetrathionat wurde aus 2.2 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ hergestellt und mit 21.9 ccm NH_3 versetzt. Die Absorption erfolgte hier viel langsamer, aber nach 3 Wochen war die Lösung farblos und reagierte neutral. Es waren damals im ganzen 15.3 ccm Jod zugesetzt. Mit Säure versetzt färbte sich die Flüssigkeit gelb, und es waren 0.7 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ erforderlich, um sie zu entfärben. Es wurden 0.066 g BaSO_4 gefunden. Die ganze Ammoniakmenge betrug 20.1 ccm.

Laut obiger Gleichung sollten 20 ccm NH_3 14 ccm Jod verbrauchen, was für 21.9 ccm NH_3 15.33 ccm Jod ergibt. Hier sind 15.8

und 15.3 gefunden; da aber bei den beiden Versuchen ein kleiner Verlust an Ammoniak constatiert ist, werden diese Zahlen im Verhältnis zu der Ammoniakmenge ein wenig zu hoch. Beim ersten Versuche ist nicht so viel unterjodige Säure oder Jodsäure als beim zweiten gebildet. Die Berechnung ergibt für die Schwefelsäure, daß 0.1023 g BaSO_4 gegenwärtig sein sollten, so daß die Wirkung des Jods eine andere als eine ausschließliche Oxydation in Schwefelsäure sein muß; wahrscheinlich wird außerdem eine andere Oxydationsstufe des Schwefels gebildet.

2. Chlorammonium, Jodkalium, Kaliumjodat und Tetrathionat.

Wenn diese vier Stoffe in Lösung zusammengebracht werden, wird ein Jodfreimachen erfolgen; dieses nimmt aber nicht besonders schnell zu. Die Wirkung muß sein, daß ein wenig Tetrathionat in Sulfat oxydiert wird, wodurch freie Säure entsteht, die auf Kaliumjodat und Jodkalium jodfreimachend wirkt.

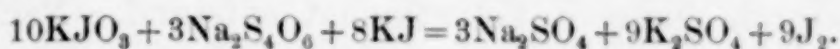
Die angestellten Versuche ergaben folgende Resultate:

1. Tetrathionat, aus 15 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ hergestellt, wird mit 30 ccm KJO_3 und 3.5 g Chlorammonium versetzt. Die Lösung wird bis auf 100 ccm aufgefüllt. Nach 24 Stunden verbrauchten 30 ccm 1.68 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zur Entfärbung und reagierten neutral. Mit Natron destilliert wurde in 30 ccm die ganze Ammoniakmenge aus dem zugesetzten Chlorammonium gefunden, indem 20 ccm Schwefelsäure *B* in der Vorlage vorhanden waren, und durch Zurücktitration 12.3 ccm NaOH verbraucht wurden, was 3.498 g NH_4Cl in 100 ccm entspricht. Andere 30 ccm verbrauchten auch 1.68 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und nach Versetzung mit Jodkalium und Salzsäure 12.55 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Ferner wurden in 30 ccm 0.030 g BaSO_4 gefunden. Es sind sonach 5.6 ccm Jod freigemacht, und hierzu sind 9.1 ccm KJO_3 verbraucht, während Schwefelsäure, 0.100 g BaSO_4 entsprechend, entstanden ist.

2. Das Tetrathionat wurde aus 32 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ hergestellt, die mit 15 ccm KJO_3 und 2 g Chlorammonium versetzt wurden. Nach 20 Stunden wurden 6.1 ccm freies Jod und 5.1 ccm KJO_3 gefunden; von letzterem waren sonach 9.9 ccm verbraucht.

3. Zu 15 ccm KJO_3 und 15 ccm KJ werden 10 ccm HCl und 9.98 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zugesetzt; die eben entfärbte Lösung wird mit 2 g Chlorammonium versetzt. Nach 24 Stunden waren 3.95 ccm Jod freigemacht, und hierzu waren 6.4 ccm KJO_3 verbraucht.

Diese Reaktion läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Hiernach sollen für je verschwundene 5 ccm der angewandten KJO_3 -Lösung 3 ccm Jod gebildet sein, was auch mit den gefundenen Volumina ziemlich genau übereinstimmt, indem sie sich wie 1. 4.88:3, 2. 4.87:3 und 3. 4.86:3 verhalten. Die Schwefelsäurebestimmung bei 1. sollte nach der Berechnung 0.087 g BaSO_4 geben, sie ist demnach ein wenig zu hoch.

Ohne Zusatz von Chlorammonium erfolgt eine ganz geringe Einwirkung, was aus folgendem Versuch zu ersehen ist:

Zu 25 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ werden 25 ccm Jod zugesetzt, und die eben entfärbte Lösung wird mit 15 ccm KJO_3 versetzt. Nach 3 Tagen war so viel Jod freigemacht, daß zur Entfärbung 0.3 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ erforderlich waren, die Lösung reagierte neutral und gab mit Salzsäure Jod, welches 29.35 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verbrauchte. Es sind sonach 0.33 ccm KJO_3 verschwunden.

Chlorammonium beeinflusst Kaliumjodat und Jodkalium, indem Jod freigemacht wird.

NH_4Cl g	KJO_3 ccm	KJ ccm	Stehen in Stunden	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zur Entfärbung ccm	Verschwundene KJO_3 ccm
1.1	20	20	24	0.50	—
1.0	20	20	24	0.30	0.12
4.0	20	20	24	0.68	0.32
2.0	15	10	24	0.50	—

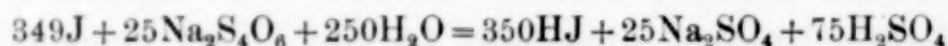
Der letzte Versuch ist in einer kleinen, fast ganz gefüllten Flasche angestellt, die mit einem Korkstöpsel dicht verschlossen wurde, wodurch die Einwirkung der Luft so gut wie ausgeschlossen war.

Neben diesen Kombinationen soll noch ein Versuch erwähnt werden, der gewissermaßen den obigen entspricht, wo es jedenfalls zum Teil das freigemachte Jod ist, welches wirksam ist. Dieser Versuch betrifft das Verhalten des Jods gegenüber Tetrathionat, wo bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr langsame Oxydation erfolgt.

Um die Einwirkung zu fördern und um Temperaturveränderungen zu vermeiden, wurde die Lösung in eine dicht verschlossene, mit Glasstöpsel versehene Flasche in einen Thermostaten bei 30° C. ge-

stellt. In Lösung waren 6 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und 48 ccm Jod zusammengebracht, wodurch sogleich Tetrathionat entstand. Nach 12 Tagen hatte die Farbe der Lösung sehr beträchtlich abgenommen, weshalb der Versuch unterbrochen wurde. Es war noch freies Jod, 7.1 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entsprechend, vorhanden; die entstandene freie Säure verbrauchte 50.7 ccm NaOH , und ferner wurden durch Fällern mittels Chlorbaryum 0.253 g BaSO_4 gefunden. Nach der Bildung von Tetrathionat sollten 420 ccm Jod auf 30 $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ wirken; da aber nur 349 ccm Jod verbraucht sind, haben diese höchstens 25 ccm $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ in Sulfat umbilden können.

Nach der Gleichung

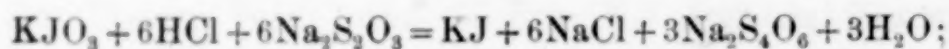


sollten 50.0 ccm NaOH verbraucht und 0.2335 g BaSO_4 gefunden sein, welche Zahlen den gefundenen so nahe liegen, daß die obige Gleichung als ein ziemlich genauer Ausdruck des Reaktionsverlaufs bezeichnet werden kann. Die Ursache der Nichtübereinstimmungen ist, glaube ich, wahrscheinlich in der Einwirkung der Luft zu suchen; denn ein zweiter, bei gewöhnlicher Temperatur angestellter Versuch ergab nach 3 Monaten, wo bei weitem nicht alles Jod verbraucht war, Zahlen, die von den berechneten mehr abwichen, als die obigen.

3. Salzsäure, Kaliumjodat und Thiosulfat.

Die Umsetzung dieser drei Stoffe erwähnt Prof. KJELDAHL in seinem obengenannten Aufsatz über jodometrische Säuretitrationen,¹ wo angeführt ist, daß man Säuren, mit Kaliumjodat versetzt (ohne Jodkalium), mittels Thiosulfat titrieren kann, daß aber das Ergebnis nicht ein der Säuremenge entsprechender Verbrauch von Thiosulfat, sondern ein etwas größerer wird, was KJELDAHL dadurch erklärt, daß das Kaliumjodat nicht nur durch seinen Sauerstoff, sondern auch durch sein Jod wirkt. Nachstehende Versuche zeigen jedoch, daß eine eingehendere Erklärung möglich ist.

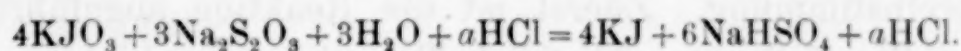
Wenn eine Mischung von Salzsäure und Kaliumjodat mit Thiosulfat versetzt wird, könnte man erwarten, daß der Prozeß sich so ausdrücken liefse:



es zeigt sich aber, wenn man Kaliumjodat und Salzsäure in eben

¹ Carlsb. Laborat. Medd. 2, 323.

diesem Verhältnis nimmt, daß der Thiosulfatverbrauch kleiner als der berechnete ist, während er mit Überschufs von Kaliumjodat größer als der der Säuremenge entsprechende werden kann, aber immer kleiner sein wird als derjenige, der sich der Kaliumjodatenmenge nach erwarten liefs. Dies erklärt sich dadurch, daß aufser dem obigen Prozesse zugleich der folgende erfolgt:



Hier nimmt die Salzsäure an dem Prozesse nicht teil, da die Flüssigkeit durch die Reaktion saurer wird, aber ihre Anwesenheit ist notwendig, da kein Jodfreimachen erfolgt, wenn man Kaliumjodat mit Thiosulfat versetzt. (Daß eine äußerst geringe Einwirkung erfolgt, ist S. 31 erwähnt.) Aus der letzten Gleichung ergibt sich, daß die Menge der Thiosulfatlösung hier im Verhältnis zu dem Kaliumjodat beträchtlich geringer ist, als nach der ersten, während sie von der Salzsäuremenge unabhängig ist; da aber beide Reaktionen gleichzeitig erfolgen, wird die Säuremenge eine Rolle spielen, indem ein wenig Säure schnell neutralisiert werden wird, und dann erfolgt die Reaktion sehr langsam. Bei den angestellten Versuchen ist es hauptsächlich die Zeit, die variiert, d. h. die Schnelligkeit, mit welcher die Thiosulfatlösung zugesetzt wird, und es ergibt sich, daß dies einen in hohem Grade entscheidenden Einfluß darauf ausübt, in welchem Grade die beiden Prozesse erfolgen.

	$\text{HCl} + \text{KJO}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{NaHSO}_4 + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + \text{KJ} + \text{NaCl} + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$
	300 + 50 + 300 = 0 + 150 + 50 + 300 + 0 + 150
Die ganze Titration dauerte 1' 24"	300 + 50 + 262 = 11 + 128 + 50 + 257 + 43 + 123
Die ganze Titration dauerte 10'	300 + 50 + 255 = 13 + 124 + 50 + 249 + 51 + 118
stand mit 3.75 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ während 25' vor d. Titration	300 + 50 + 187 = 32 + 85 + 50 + 171 + 129 + 69
in derselben Weise während 45'	300 + 50 + 143 = 45 + 60 + 50 + 121 + 179 + 38
in derselben Weise während 24 Stdn.	300 + 50 + 103 = 55 + 40 + 50 + 81 + 219 + 13
	$37.5\text{H}_2\text{O} + 300 + 50 + 37.5 = 75 + 0 + 50 + 0 + 300 + 0$

Es sind 15 ccm KJO_3 und, mit Ausnahme von dem letzten Versuch, 30 ccm HCl verwandt worden, und in vorstehendem Schema ist aus dem Verhältniss zwischen KJO_3 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ berechnet, wie viel Sulfat und Tetrathionat gebildet sein sollte. Das Tetrathionat ist als normales, das Sulfat als saures Salz angeführt; da aber die Dezimalen ausgelassen sind, ergibt sich eine geringe Nichtübereinstimmung. Zuerst ist die Reaktion angeführt, wie sie erfolgen sollte, falls ausschliesslich Tetrathionat gebildet wurde, zuletzt die Reaktion mit Bildung von Sulfat.

Bei dem letztangeführten Versuch sind nur 10 ccm HCl benutzt, aber der gröfseren Übersicht wegen sind an beiden Seiten des Gleichheitszeichens 200 addiert. Dies ist demnach ein Beispiel dafür, dafs die verbrauchte Menge von Thiosulfat die zugesetzte Säuremenge übersteigt. Nach den Titrations wurde Bestimmung der freien Säure und der Schwefelsäure ausgeführt, der Übergang war aber bei den am langsamsten ausgeführten Titrations nicht scharf, indem Schwefel ausgeschieden war, was ferner zeigt, dafs die Reaktion nicht ausschliesslich nach den beiden genannten Gleichungen erfolgt.

		1.	2.	3.	4.	5.
Freie Säure	{ gefunden	60	67	166	234	288
	{ berechnet	54	64	160	224	274
NaHSO_4	{ gefunden	13	16	37	54	65
	{ berechnet	11	13	32	45	55

Die gefundenen Zahlen sind zwar alle ein wenig höher als die durch die Berechnung erhaltenen, aber die Übereinstimmung scheint mir jedoch genügend, um es für festgestellt zu halten, dafs jedenfalls der Hauptprozess sich durch die beiden obigen Reaktionsgleichungen ausdrücken läfst.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen läfst sich ausdrücken wie folgt:

A. Bei Gegenwart von Chlorammonium oxydiert Kaliumjodat Natriumthiosulfat in Tetrathionat nebst einer geringen Menge Sulfat, indem die Lösung alkalisch wird. Es verschwindet kein Ammoniak.

B. Bei Gegenwart von Chlorammonium wird Natriumtetrathionat durch Kaliumjodat zu Sulfat oxidiert (jedenfalls, wenn Jodkalium vorhanden ist), während kein Ammoniak verschwindet.

C. Sogar ohne Chlorammonium ist in beiden Fällen eine geringe Wirkung zu verspüren.

D. In ammoniakhaltiger Lösung bildet Kaliumjodat Natriumtetrathionat in Sulfat um, indem es wahrscheinlich ist, daß noch eine andere Oxydationsstufe des Schwefels entsteht. Ein Verlust an Ammoniak erfolgt vielleicht, aber er ist jedenfalls sehr gering.

E. In ammoniakhaltiger Lösung verhält sich Jod gegenüber Natriumtetrathionat wie Kaliumjodat; jedoch verschwindet ein wenig Ammoniak.

F. In ammoniakhaltiger Lösung oxydiert Jod Natriumthiosulfat zu einer Mischung von Sulfat und Tetrathionat bei einem kleinen Verlust an Ammoniak.

G. In neutraler Lösung wird Natriumtetrathionat durch Jod zu Sulfat oxydiert, indem die Lösung stark sauer wird.

H. Durch eine salzsaure Lösung von Kaliumjodat wird Natriumthiosulfat in eine Mischung von Tetrathionat und Sulfat umgebildet, wodurch die Lösung sauer bleibt.

I. Eine Titration von Ammoniak nach der im Anfang dieses Abschnitts erwähnten jodometrischen Methode (Stehen mit Überschuß von Thiosulfat und Zurücktitation mittels Jod) ist, wie schon früher angeführt, nicht möglich; denn teils wird etwas der Thioschwefelsäure nach *A* oxydiert und teils wird eine Titration der hierdurch entstandenen ammoniakhaltigen Lösung einen größeren Verbrauch von Jod nach *F* verursachen. Diese letztere Wirkung ist aber zu gering zum Ersatz der ersteren, und das Resultat wird sonach, daß der Thiosulfatverbrauch zu groß wird, d. h. daß die Ammoniakmenge zu gering gefunden wird.

Diese Versuche ergeben, daß man bei der Benutzung der mit Recht so geschätzten Jodometrie genötigt ist, Vorsicht und Kritik in beträchtlichem Grade anzuwenden, indem sowohl Thioschwefelsäure als Tetrathionsäure bei jodometrischen Titrationen in Schwefelsäure umgebildet werden können, und daß dies der Fall ist, ist eigentlich nur, was aus der Analogie des Jods mit Chlor und Brom zu erwarten wäre, welche Stoffe, wie bekannt, Thioschwefelsäure in Schwefelsäure sofort umbilden.

Kopenhagen, im August 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. August 1898.

Über die Metaphosphimsäuren.¹

Von

H. N. STOKES.

III.

In den vorhergehenden Abhandlungen über die Metaphosphimsäuren² wurde gezeigt, daß die beiden damals bekannten Phosphonitrilchloride, $P_3N_3Cl_6$ und $P_4N_4Cl_8$, bei Verseifung zwei wohlcharakterisierte Säuren liefern, nämlich Trimetaphosphimsäure, $P_3N_3O_6H_6$ und Tetrametaphosphimsäure, $P_4N_4O_8H_8$. In einer späteren Untersuchung³ wurde die Existenz der höheren Phosphonitrilchloride $P_5N_5Cl_{10}$, $P_6N_6Cl_{12}$ und $P_7N_7Cl_{14}$ dargethan, und es wurde außerdem bewiesen, daß die Reihe nicht hier endet, sondern sich durch eine Anzahl Glieder fortsetzt, welche durch gegenwärtige Methoden untrennbar sind. Die Reihe endet mit einem merkwürdigen gummiartigen Polymer von hohem Molekulargewicht.

Die in der gegenwärtigen Abhandlung besprochenen Arbeiten wurden begonnen in der Erwartung, daß jedes der neuen Phosphonitrilchloride bei Verseifung die entsprechende Metaphosphimsäure der allgemeinen Formel $(PNO_2H_2)_n$ geben würde. Diese Erwartung ist enttäuscht worden. Es zeigte sich, daß Penta- und Hexaphosphonitrilchloride wirkliche Penta- und Hexametaphosphimsäuren, $(PNO_2H_2)_5$ und $(PNO_2H_2)_6$ geben, daß aber Heptaphosphonitrilchlorid nicht $(PNO_2H_2)_7$ giebt, sondern eine Säure $(PNO_2H_2)_7 + H_2O$. Die Metaphosphimsäurereihe scheint also durch die Säure $(PNO_2H_2)_6$ begrenzt zu sein.

¹ Veröffentlicht mit Genehmigung des Direktors des United States Geological Survey.

² *Amer. Chem. Journ.* (1896) 18, 629, 780.

³ *Amer. Chem. Journ.* (1897) 19, 782.

Die Metaphosphimsäuren sind die Laktame der Imidophosphorsäureamide,¹ und es darf daher nicht befremden, daß zwischen den letzteren und gewissen organischen Oxy- und Amidosäuren eine gewisse Ähnlichkeit des Verhaltens besteht. Während die γ - und δ -Oxy- und Amidosäuren als Salze in alkalischer Lösung bestehen, gehen sie mehr oder weniger leicht im freien Zustande in die inneren Anhydride, die Laktone und Laktame über, ein Verhalten, welches nicht beobachtet wird, wenn die Hydroxyl- oder Amidogruppe noch weiter von dem Carboxyl entfernt ist. JOH. WISLICENUS hat gezeigt,² daß die geometrische Configuration der Lakton gebenden Säuren derart ist, daß die reagierenden Gruppen einander nahe stehen, so daß sie die Bildung von inneren Anhydriden zulassen, während dies in anderen Fällen wegen ihrer Entfernung nicht möglich ist. v. BAEYER³ hat in seiner bekannten „Spannungstheorie“ gezeigt, daß die Reihe der Methylenringkohlenwasserstoffe $(CH_2)_n$, mutmaßlich ein Maximum von Stabilität in dem Pentamethylenringe besitzt, in welchem die „Spannung“ am geringsten ist, da die gegenseitige Anziehung der Kohlenstoffatome fast genau in der Richtung wirkt, welche die Valenzen naturgemäß annehmen; eine Schlussfolgerung, welche durch neuere Arbeiten über die Reduktion der aromatischen Kohlenwasserstoffe bestätigt worden ist, indem die letzteren eine Neigung zeigen, Pentamethylenringe zu bilden, wenn sie reduziert werden.⁴

Die Spekulationen von WISLICENUS und von BAEYER lassen sich auf die von den Phosphonitrilchloriden abgeleitete Säurenreihe anwenden, und so weit der Gegenstand ausgearbeitet worden ist, erscheint die Analogie vollständig. Die Säuren in der offenen Form sind Amide der Imidophosphorsäuren; diejenigen mit 3—6 Phosphoratomen haben die offene Form in alkalischer Lösung, von welcher sie durch Silbernitrat ausgefällt werden, als Salze von der allge-

¹ Die Imidophosphorsäuren bestehen aus Ketten von abwechselnden Imido- und Phosphorylgruppen, wovon Imidodiphosphorsäure, $PO(OH)_2.NH.PO(OH)_2$, das erste Glied ist. Die letztere, sowie auch Diimidotriphosphorsäure, werden in der Abhandlung über Trimetaphosphimsäure beschrieben, während Triimidotetraphosphorsäure in der vorliegenden Abhandlung behandelt wird. Die Amide, von welchen die Metaphosphimsäuren die Laktame sind, können als Imidophosphorsäuren betrachtet werden, in welchen ein Schlußhydroxyl durch eine Amidgruppe ersetzt wird.

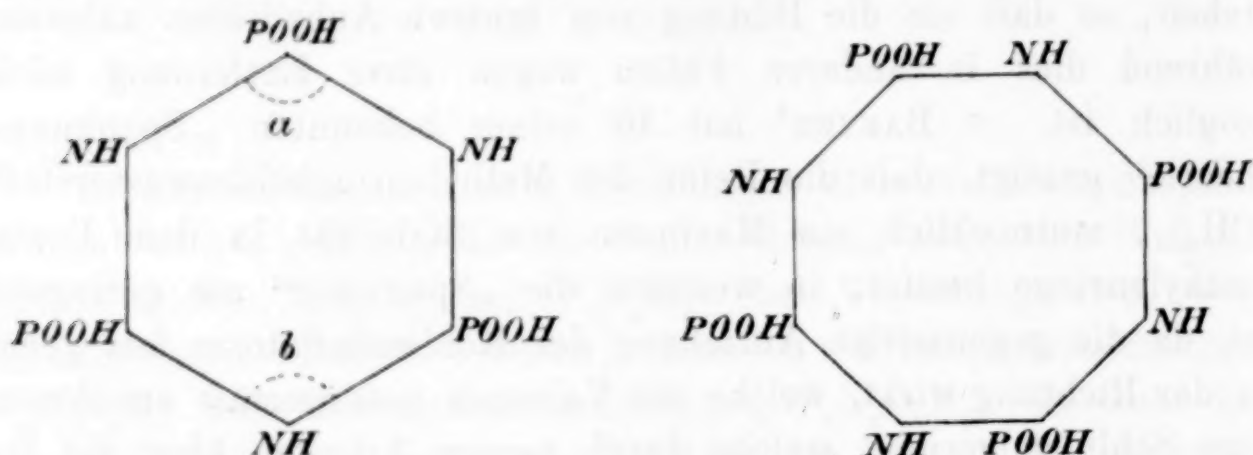
² „Räumliche Anordnung der Atome“, S. 67.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 18, 2277.

⁴ ZELINSKY, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 387, 1539.

meinen Formel $(\text{PNO}_2\text{Ag}_2)_n + \text{H}_2\text{O}$; in saurer Lösung jedoch bilden sie von selbst die inneren Anhydride, d. h. die Metaphosphimsäuren, welche als Silbersalze von der allgemeinen Formel $(\text{PNO}_2\text{HAg})_n$ ausgefällt werden können. Im Gegenteil bildet die Säure mit 7 Phosphoratomen kein Anhydrid unter irgend welcher Bedingung. Nicht nur besitzt die Reihe ein äußerst markiertes Maximum der Stabilität in der Tetrametaphosphimsäure, sondern auch die höheren Säuren, wenn sie energisch angegriffen werden, zersetzen sich, indem sie die eben genannte Säure liefern.

In meiner früheren Abhandlung nahm ich an, daß Tri- und Tetrametaphosphimsäure Phosphorstickstoffringe enthalten:



Wir wissen nichts über die sterischen Verhältnisse von Phosphor, und nur wenig über die von Stickstoff, und haben also keine bestimmten theoretischen Gründe, die Grösse des Winkels a anzugeben, der von den Linien gebildet wird, welche eine POOH-Gruppe mit zwei NH-Gruppen verbinden, und ebensowenig die Grösse des Winkels b , der von den Linien gebildet wird, welche eine NH-Gruppe mit zwei POOH-Gruppen verbinden, im Falle diese Gruppen in der Lage frei sind, eine Beziehung der grössten Stabilität oder der geringsten Spannung einzunehmen, wie in einer offenen Kette. Ebensowenig können wir behaupten, daß in einem sechsseitigen Ringe, P_3N_3 , mit alternierendem Phosphor und Stickstoff die Winkel a und b je 120° sein müssen. Man ist jedoch berechtigt anzunehmen, daß das Mittel von a und b 120° ist. Ebenso ist in einem achtseitigen Ringe, P_4N_4 , der durchschnittliche Winkel 135° , wenn auch a 180° und b 90° ist.

Es ist experimentell bewiesen worden, daß Tetrametaphosphimsäure, $\text{P}_4\text{N}_4\text{O}_8\text{H}_8$, bei weitem stabiler ist als irgend eine andere Säure der Reihe; demgemäss kann man den Winkel $\frac{a+b}{2}$ des achtseitigen Kernes P_4N_4 , welcher 135° beträgt, als denjenigen ansehen,

welcher am genauesten sich deckt mit dem Winkel der geringsten Spannung im Sinne der v. BAEYER'schen Theorie, und der sich demjenigen nähert, welcher in einer offenen Kette eingenommen würde; und es ist zu erwarten, daß die Stabilität jedes Ringes geringer sein wird, je mehr der Winkel $\frac{a+b}{2}$ sich von 135° unterscheidet. In der folgenden Tabelle wird der Durchschnittswinkel und sein Unterschied von 135° angegeben:

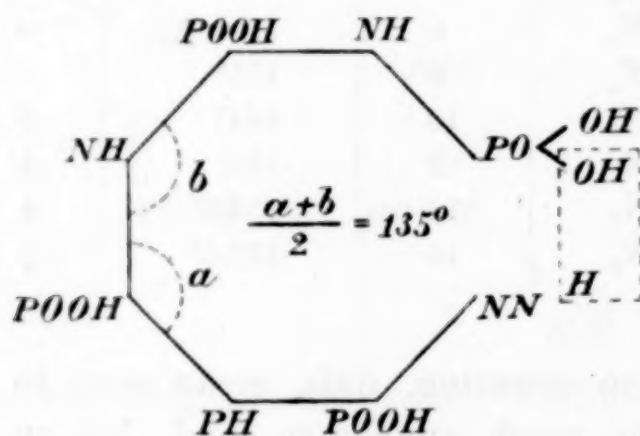
Ring	Seitenzahl	Durchschnittswinkel	Unterschied von 135°
PN	2	0°	-135°
P_2N_2	4	90°	-45°
P_3N_3	6	120°	-15°
P_4N_4	8	135°	0°
P_5N_5	10	144°	$+9^\circ$
P_6N_6	12	150°	$+15^\circ$
P_7N_7	14	154.3°	$+19.3^\circ$
P_8N_8	16	157.5°	$+22.5^\circ$

Man darf also erwarten, daß, wenn man in der Reihe steigt, die Stabilität sehr rasch zunehmen wird, bis zu einem Maximum, worauf eine allmähliche Abnahme folgen wird. In der That ist der Befund derart. $P_3N_3O_6H_6$ ist bei weitem weniger stabil als $P_4N_4O_8H_8$; das letztere kann stundenlang mit Säuren erhitzt werden ohne vollständige Zersetzung, während das erstere unter denselben Bedingungen binnen wenigen Minuten zerstört wird.¹ $P_5N_5O_{10}H_{10}$ ist viel weniger stabil als $P_4N_4O_8H_8$, aber bedeutend stabiler als $P_3N_3O_6H_6$, was einem Unterschiede von nur 9° von 135° in dem einen Falle, gegen 15° in dem anderen entspricht. $P_6N_6O_{12}H_{12}$ ist merklich weniger stabil als $P_5N_5O_{10}H_{10}$, und schließlic der Ring P_7N_7 der Heptametaphosphimsäure ist unter gewöhnlichen Bedingungen nicht existenzfähig, und als Resultat erhalten wir, anstatt der Ringsäure $P_7N_7O_{14}H_{14}$ die offene Kette $P_7N_7O_{15}H_{16}$.

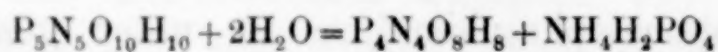
Wenn irgend eine der Säuren oberhalb Tetrametaphosphimsäure zersetzt wird, so bildet sich die letztere in bedeutender Menge. Dies läßt sich auf zweierlei Weise erklären: entweder besteht der P_4N_4 -Kern als solcher in der höheren Säure, oder er wird aus den

¹ Amer. Chem. Journ. 18, 653, 785.

Zersetzungsprodukten gebildet. Das erstere ist sehr unwahrscheinlich, denn in Anbetracht seiner großen Stabilität sollte er fortbestehen und nahezu in theoretischer Menge gefunden werden, was durchaus nicht der Fall ist. ($P_5N_5O_{10}H_{10}$ gab 12%, $P_6N_6O_{12}H_{12}$ 30% der theoretischen Menge.) Seine Bildung aus den Zersetzungsprodukten ist leicht erklärlich auf Grund der Spannungstheorie. Wenn ein Ring von POOH- und NH-Gruppen durch die Wirkung einer Säure zersprengt wird, so streben die von seiner Zersetzung herührenden Moleküle eine Konfiguration einzunehmen, die von dem durchschnittlichen Spannungswinkel, 135° , bestimmt wird, und im Falle der Moleküle von Triimidotetraphosphorsäureamid wird diese Konfiguration entweder eine Zickzacklinie sein, oder die unten dargestellte Form:



eine Konfiguration, welche die Bildung des Anhydrids oder Laktams zulässt, welches nichts anderes ist als Tetrametaphosphimsäure. Eine theoretische Ausbeute dieser ist nicht zu erwarten, denn wenn eine Kette, P_5N_5 , z. B. noch weiter zersprengt wird, so kann die Zerreiſung an irgend einem von neun Punkten stattfinden; aber nur wenn eines der resultierenden Produkte P_4N_4 enthält, kann Tetrametaphosphimsäure gebildet werden. Eine einfache Berechnung zeigt, dass höchstens 27% der von der Gleichung



erforderten Menge erwartet werden kann. Hingegen bietet eine P_6N_6 -Kette mehr Gelegenheit zu der Bildung von Bruchstücken mit P_4N_4 , und demgemäß ist, wie auch der Befund zeigt, die Ausbeute von Tetrametaphosphimsäure größer, anstatt kleiner, wie es der Fall sein würde, wenn der Kern dieser Säure als solcher in Hexametaphosphimsäure zugegen wäre.

Die ersten beiden Chloronitride, $PNCl_2$ und $P_2N_2Cl_4$, sind nicht erhalten worden, und von den entsprechenden Mono- und Dimeta-

phosphimsäuren ist die erstere unbekannt und die Existenz der letzteren fraglich. MENTE¹ hat Salze einer Säure beschrieben, welcher er die Formel von Dimetaphosphimsäure, $P_2N_2O_4H_4$, giebt, ohne jedoch den Beweis zu liefern, daß es nicht ein anderes Polymer von PNO_2H_2 ist; und die Methode, durch welche er sie erhielt, scheint nicht geeignet, einen Körper von diesem Molekulargewicht zu liefern. Der dimetaphosphimische Ring würde einen Durchschnittswinkel von 90° haben, welcher von dem der Tetrametaphosphimsäure um 45° verschieden ist. Solch ein Ring sollte noch viel weniger stabil sein als der von Heptametaphosphimsäure, und daher ist es ganz wahrscheinlich, daß er unfähig ist, als solcher zu bestehen und nur als Hydrat, $P_2N_2O_5H_6$, bestehen kann. Dies ist vielleicht die Säure, welche GLADSTONE² als Pyrophosphodiaminsäure beschreibt.

Die Chloronitridreihe bietet ein Maximum der Stabilität dar in Triphosphonitrilchlorid, aber dieses Maximum ist bei weitem nicht so markiert wie das in der Säurenreihe. Daß ein solches Maximum in einem Falle in einem sechsseitigen und in dem anderen Falle in einem achtseitigen Ringe vorkommt und daß die Reihe in einem Falle begrenzt und in dem anderen unbegrenzt ist, bedingt keinen Widerspruch. Triphosphonitrilchlorid ist stabil nur in dem Sinne, daß es in größter Menge gebildet und daß sein Chlor am festesten gehalten wird, während die Säuren stabil genannt werden, um die Schwierigkeit anzudeuten, mit welcher der Ring zersprengt wird. In dem einen Falle besteht die Reihe aus Polymeren von $-PCl_2=N-$ und in dem anderen von $-POOH-NH-$, und die beiden Reihen können also nicht als analog betrachtet werden im stereochemischen Sinne.

Nur Tri- und Tetrametaphosphimsäuren bilden charakteristische Salze. Den Salzen der Säuren mit 5, 6 und 7 Phosphoratomen fehlt das Krystallisationsvermögen gänzlich, indem die Alkalisalze aus der wässerigen Lösung durch Alkohol als Syrupe ausgefällt werden, welche leicht in die feste Form verwandelt werden können durch absoluten Alkohol, aber immer noch vollständig amorph sind. Die Neigung zu verringerter Acidität der nichtneutralisierten Hydr-

¹ *Lieb. Ann.* 248, 244.

² *Quart. Journ. Chem. Soc.* 3, 135, 354; *Lieb. Ann.* 76, 79; 77, 315; *Journ. Chem. Soc.* [2] 2, 231.

oxyle, wohlbekannt bei Orthophosphorsäure, ist hier augenscheinlich, und zwar in erhöhtem Maße, je höher man in der Reihe steigt. Trimetaphosphimsäure bildet ein Salz mit 3 Natriumatomen, welches neutral reagiert und von starker Essigsäure nicht zersetzt wird; Tetrametaphosphimsäure giebt leicht Salze mit 2 und 4 Natriumatomen. Das fünfatomige Natriumsalz von Pentametaphosphimsäure ist stark alkalisch und zeigt eine Neigung zu hydrolytischer Dissociation, und dieselbe Neigung ist noch ausgesprochener in den höheren Säuren. Aus diesem Grunde, und wegen ihrer amorphen Natur, ist es unmöglich, Salze einer bestimmten Zusammensetzung zu erhalten von irgend einer der Säuren außer den ersten beiden, wenn man nicht gewisse Bedingungen streng beobachtet. Qualitative Unterschiede zwischen den analogen Salzen der höheren Säuren fehlen fast ganz, und nur ein quantitatives Studium und die Kenntnis ihrer Ableitung dienen dazu, sie zu unterscheiden. Wie bei anderen Phosphorstickstoffsäuren entwickelt sich kein Ammoniak beim Kochen mit Alkalien.

Amide der Metaphosphimsäuren.

GERHARDT¹ hat unter dem Namen „Phosphamid“ einen Körper der empirischen Zusammensetzung PN_2OH_3 beschrieben, welchen er erhielt durch die Einwirkung von Ammoniak und Wasser auf

Phosphorpentachlorid und welchem er die Formel $\text{PO} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{array}$ gab.

Dieses entspricht dem Amid einer Metaphosphimsäure, aber seine Eigenschaften deuten an, daß es wahrscheinlich eine Substanz von hohem Molekulargewicht ist. Ich habe versucht, die Amide der ersten drei Metaphosphimsäuren zu erhalten, indem ich die entsprechenden Chloronitride der Einwirkung gasförmigen oder starken wässerigen Ammoniaks aussetzte. Der Versuch war nur teilweise erfolgreich. Das PN-Verhältnis ist manchmal etwas niedriger, als die Formel $(\text{PN}_2\text{OH}_3)_n$ erfordert. Diese Amide haben keine von den Eigenschaften von GERHARDT's Phosphamid, sondern sind äußerst löslich in Wasser, nicht krystallisierbar und instabil und haben schwach saure Eigenschaften, indem sie Alkalimetall- und Silbersalze bilden, welche jedoch von sehr variabler Zusammensetzung und unvollständig ausgeprägten Eigenschaften sind. Wie die Meta-

¹ *Ann. Chim. Phys.* [3] 18, 188.

phosphimsäuren, geben sie beim Kochen mit Alkali keinen Ammoniak ab, werden aber leicht zersetzt bei Behandlung mit Säuren.

Allgemeiner Überblick.

Die Hauptresultate der vorstehenden Untersuchungen können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

1. Es giebt eine Reihe von Körpern von der allgemeinen Formel $(\text{PNCl}_2)_n$, die mit LIEBIG's Phosphorchlornitrid anfängt und sich unbegrenzt aufwärts erstreckt.

2. Jeder dieser Körper liefert bei Verseifung eine Säure mit derselben Anzahl von Phosphor- und Stickstoffatomen.

3. Die ersten vier dieser Säuren existieren in zwei Formen: die Laktamform $(\text{PNO}_2\text{H}_2)_n$ (Metaphosphimsäuren), in welcher n entweder 3, 4, 5 oder 6 ist und welche nur in neutraler oder saurer Lösung gebildet wird, und die Form der offenen Kette $(\text{PNO}_2\text{H}_2)_n + \text{H}_2\text{O}$, welche unter der Einwirkung von Alkalien gebildet wird.

4. Die von dem fünften Chloronitrid, $\text{P}_7\text{N}_7\text{Cl}_{14}$, abgeleitete Säure und möglicherweise auch die Säuren von den höheren Gliedern bilden keine Laktame, sondern behalten die offene Form unter allen Umständen.

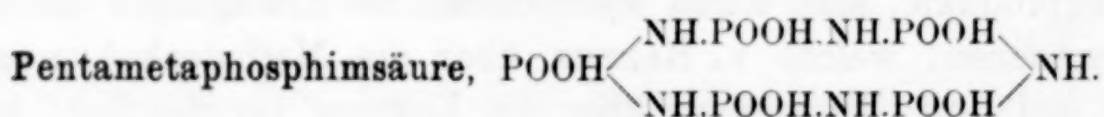
5. Die Eigenschaften dieser Säuren in Bezug auf Stabilität, die Fähigkeit, Laktame zu bilden, und die Beschaffenheit der Zersetzungsprodukte, sind durch stereochemische Erwägungen erklärbar, analog denen, welche v. BAEYER über die Methylenkohlenwasserstoffe und JOH. WISLICENUS über die Laktone veröffentlicht haben.

Experimenteller Teil.

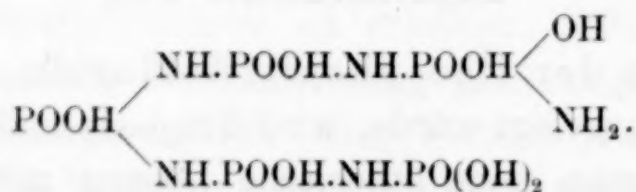
Verseifung der Phosphonitrilchloride. Wie in früheren Abhandlungen dargelegt wurde, wird Triphosphonitrilchlorid bequem verseift, indem man seine ätherische Lösung mit einer wässrigen Lösung von essigsaurem Natrium schüttelt; ebenso schüttelt man eine solche Lösung von Tetraphosphonitrilchlorid mit Wasser; die geringen Mengen von sekundären Zersetzungsprodukten sind leicht zu entfernen. Diese Methoden können nicht auf die höheren Chloride angewandt werden, denn die sekundären, von der freigesetzten Essig- oder Salzsäure gebildeten Produkte können nicht von dem Hauptprodukte getrennt werden, wegen der unkrystallisierbaren Beschaffenheit des letzteren. Eine glatte Verseifung ohne sekundäre

Produkte wird bewirkt, indem man Natriumhydrat in hinreichender Menge gebraucht, um die Lösung immer stark alkalisch zu halten.

4 Teile Chlorid werden in ungefähr 20 Teilen alkoholfreien Äthers aufgelöst und mit einer Lösung von 5 Teilen reinen Natriumhydrats in 20 Teilen Wasser geschüttelt. Eine Flasche mit einem sorgfältig paraffinierten Glasstopfen muß angewandt werden, da Kork unzulässig ist, weil es farbige Produkte veranlaßt, die man nicht entfernen kann. Das Schütteln bewirkt man leicht durch einen Rotator, von einem kleinen elektrischen Motor getrieben, und etwa 50 Stunden reichen hin, die Verseifung zu vollenden. Sobald man findet, daß der Äther so gut wie frei ist von Chloronitriden, wird die alkalische Lösung abgelassen und mit 2 oder 3 Volumen Alkohol behandelt. Dadurch wird das Natriumsalz als ein dicker Syrup niedergeschlagen, welcher wiederholt gewaschen wird, indem man ihn mit 60%igem Alkohol umrührt; dann wird er wieder in Wasser gelöst, mit Alkohol ausgefällt und wieder auf dieselbe Weise gewaschen, bis er frei ist von Natriumchlorid. Er wird dann entwässert durch Umrühren, Kneten und endlich Pulverisieren unter wiederholt erneuerten Mengen von absolutem Alkohol. Nachdem er mehrere Stunden unter absolutem Alkohol gestanden, wird er abfiltriert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute ist in jedem Falle etwa 90% der theoretischen, indem das Übrige in der alkoholischen Lösung verloren geht.



Dies ist das Laktam von Amidotetraimidopentaphosphorsäure



Sie existiert in der Laktamform in dem fünfatomigen Silbersalze und wie es scheint in der Lösung der sauren und normalen Salze; in Alkalilösungen aber hat sie wahrscheinlich die offene Form, da das von einer solchen Lösung zubereitete Silbersalz eine dieser Annahme entsprechende Zusammensetzung hat.

Die freie Säure kann erhalten werden, etwas mit Zersetzungsprodukten verunreinigt, indem man das Silbersalz unter Wasser durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, wobei die Flüssigkeit kühl

gehalten werden muß. Die Lösung hat einen sauren, etwas zusammenziehenden Geschmack und wird durch Alkohol unvollständig in einer gallertartigen Form ausgefällt, ähnlich ausgefallter Thonerde. Dieser Niederschlag zeigt die Reaktion der Salze, ist aber unrein, da Ätzalkali die Entwicklung von ein wenig Ammoniak verursacht.

Natriumsalze. Da alle die Natriumsalze amorph sind und durch Alkohol in einer syrupartigen oder klebrigen Form ausgefällt werden, ist es nicht leicht, sie rein zu erhalten. Das auf obige Weise zubereitete Salz enthält etwa 5.4 Natriumatome (Analysen I und II) und bildet ein weißes, sandiges, amorphes Pulver, welches nicht hygroskopisch ist, aber langsam Kohlensäure absorbiert. Unter Wasser wird es zuerst klebrig und löst sich dann langsam auf mit bedeutender Wärmeentwicklung. Salze mit 4 oder mehr Natriumatomen enthalten immer 2 Moleküle Wasser, welche bei 100° beibehalten werden.

Das Pentanatriumsalz, $P_5N_5O_{10}H_5Na_5 + 2H_2O$, wird bereitet, indem man einer Salzlösung, die ein bekanntes Übermaß Natrium enthält, beinahe hinreichend Salpetersäure hinzufügt, um das Übermaß zu neutralisieren, und mit Alkohol ausfällt; oder indem man beinahe neutralisiert mit Essigsäure, mit Phenolphthalein als Indikator, und mit Alkohol ausfällt. Im letzteren Falle aber findet ein kleines Defizit von Natrium statt (Analysen III und IV). Das normale Salz reagiert stark alkalisch und verliert etwas Alkali durch wiederholtes Ausfällen mit Alkohol.

Das Tetranatriumsalz, $P_5N_5O_{10}H_5Na_4H + 2H_2O$, wird erhalten, indem man das rohe Salz in Wasser mit demselben Gewicht 80%iger Essigsäure löst und zweimal mit Alkohol ausfällt. Es ist dem normalen Salze ähnlich, reagiert aber neutral.

Salze mit noch weniger Alkali können erhalten werden durch Ausfällung des rohen Salzes mit Alkohol aus einer Salpetersäurelösung. Dieser Niederschlag ist mehr klebrig als syrupartig, wie bei Salzen mit 4 oder 5 Natriumatomen. Salze mit 5 oder mehr Natriumatomen können auf unbestimmte Zeit ohne Änderung erhalten werden und entwickeln keinen Ammoniak mit Alkalien, während Salze mit weniger Natrium sich allmählich zersetzen.

Zum Zwecke der Analyse wurden die Salze bei 100° getrocknet.

Berechnet		Gefunden:			
für $P_5N_5O_{10}H_5Na_5 + 2H_2O$:		I.	II.	III.	IV.
P	28.64	28.23	28.24	29.10	29.13
N	12.96	12.90	12.86	13.29	13.22
Na	21.27	22.74	22.64	21.54	20.77

I. und II. wurden direkt aus der alkalischen Lösung ausgefällt.

I. P : N : Na = 5 : 5.02 : 5.42.

II. P : N : Na = 5 : 5.03 : 5.40.

III. und IV. wurden ausgefällt aus einer Lösung, neutralisiert mit Essigsäure und Phenolphthalein.

III. P : N : Na = 5 : 5.03 : 4.75.

IV. P : N : Na = 5 : 5.02 : 4.80.

Das von einer stark essigsauren Lösung durch Alkohol ausgefällte Salz gab nach Trocknen bei 100^0 :

Berechnet für $P_5N_5O_{10}H_5Na_4H + 2H_2O$:		Gefunden:
P	29.85	30.02
Na	17.74	17.71

P : Na = 5 : 3.97.

Baryumsalz. Eine Lösung des Natriumsalzes giebt mit Chlorbarium einen dichten Niederschlag von unbekannter Zusammensetzung, unlöslich in Wasser und Essigsäure.

Magnesiumsalze. Pentametaphosphimsäure bildet mehrere Salze mit Magnesium allein, sowie auch doppelte Salze mit Magnesium und anderen Metallen.

Eine Lösung des Natriumsalzes, stark mit Essigsäure angesäuert, giebt mit Magnesiumsalzen einen voluminösen, amorphen Niederschlag, fast unlöslich in Wasser und nur wenig löslicher in starker Essigsäure. Die Zusammensetzung dieses Niederschlages, nach Trocknen bei 100^0 , ist annähernd $P_5N_5O_{10}H_5Mg_2H + 5H_2O$.

Berechnet		Gefunden:	
für $P_5N_5O_{10}H_5Mg_2H + 5H_2O$:		I.	II.
P	29.26	28.82	29.05
Mg	9.16	9.52	10.10

I. P : Mg = 5 : 2.11.

II. P : Mg = 5 : 2.22.

Ein bedeutender Teil der Säure bleibt jedoch in der Lösung, auch bei einem grossen Überschuss des Ausfällungsmittels, in Verbindung mit weniger als 2 Magnesiumatomen, und kann durch Alkohol als ein in Wasser lösliches Salz ausgefällt werden. Wird das un-

lösliche Magnesiumsalz in verdünnter Salpetersäure aufgelöst, und bis zum Anfang eines Niederschlags Ammoniak hinzugefügt, so enthält die Lösung nach dem Filtrieren wesentlich das primäre Salz $(P_5N_5O_{10}H_9)_2Mg$; von dieser Lösung wird durch Silbernitrat ein amorphes Magnesiumsilbersalz mit einer veränderlichen Menge Silber niedergeschlagen. Das primäre Salz ist leicht in Wasser löslich und ist sehr stabil, indem die Lösung keinen Niederschlag giebt mit Ammoniak, Natriumhydroxyd oder Karbonat, auch beim Kochen. Das Magnesium kann nur ausgeschieden werden durch Hinzufügung von Ammoniak und einem alkalischen Phosphat zu der Lösung. Beim Kochen in einer neutralen oder essigsäuren Lösung bildet sich jedoch sofort ein Niederschlag des zweiatomigen Salzes. Auch dieser wird in siedender Natriumkarbonatlösung aufgelöst.

Andeutungen eines intermediären Salzes wurden beobachtet, doch konnte es nicht in reinem Zustande isoliert werden.

Silbersalze. Die Silbersalze der Phosphorstickstoffsäuren sind immer frei von Wasser, und auf ihnen sind deshalb die Formeln der Säuren selbst gegründet. Normale Silbertri- und -tetrametaphosphimate von theoretischer Zusammensetzung lassen sich ohne Schwierigkeit bereiten, und ihre krystallinische Beschaffenheit bürgt für ihre Homogenität. Bei den Silberpentametaphosphimaten jedoch begegnet man derselben Schwierigkeit wie bei den Natriumsalzen; sie sind amorphe, flockige Niederschläge, deren Zusammensetzung einer bestimmten Formel nur dann entspricht, wenn sie unter besonderen Bedingungen gebildet werden. In diesem Falle, wie in anderen in der gegenwärtigen Abhandlung, drückt die wirkliche prozentige Zusammensetzung sehr wenig aus im Vergleich zu der berechneten Zusammensetzung eines bestimmten Salzes. Daher ist es besser, die Resultate der Analyse in einer Molekularformel auszudrücken, die auf die wirklich bestimmten atomischen Beziehungen von Phosphor, Stickstoff und Silber gegründet ist; ein Vergleich der ermittelten prozentigen Zusammensetzung mit der berechneten für Salze der Laktam- und offenkettigen, Phosphor und Silber in demselben Verhältnis enthaltenden Salze zeigt sofort, welcher dieser Säuren das Salz zugeschrieben werden muß.

Die Zusammensetzung der Niederschläge hängt durchaus von den relativen Mengen der reagierenden Körper ab, und auch die freie Säure kann fast gänzlich niedergeschlagen werden, wenn nur ein genügendes Übermaß Silber benutzt wird. Die untersuchten Präparate wurden zubereitet, indem eine Lösung von 1 g Natrium-

salz in 50 ccm Wasser mit 55 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. Silbernitratlösung niedergeschlagen wurde. Dem Natriumsalze wurde hinreichend Salpetersäure hinzugefügt, um ein Salz von bekannter Zusammensetzung hervorzubringen. Unter diesen Umständen fand man, daß ein Salz mit 4 Natriumatomen fast genau das normale Salz giebt, $P_5N_5O_{10}H_5Ag_5$ (Analysen III, IV, VI), indem die Anzahl der Silberäquivalente in dem Niederschlage immer die Anzahl der Natriumäquivalente übertrifft. Bis zu 5 Silberatomen sind die Niederschläge weiß, mit mehr Silber werden sie mehr und mehr gelb im Verhältnis zu der Menge Silber, die sie enthalten. Ein Überschufs von 0.3 Atomen über die Norm verleiht eine merkliche gelbe Färbung. Die Salze bleiben unangegriffen von Licht oder von Wärme bei 100° und werden durch kalte Ätzalkalilösung¹ zersetzt, mit Ausscheidung von Silberoxyd.

Verhältnis: P : N : Ag		P	N	Ag
I. 5 : 5.02 : 5.18	$P_5N_5O_{11}H_{6.82}Ag_{5.18}$	16.03	7.26	57.80
	$P_5N_5O_{10}H_{4.82}Ag_{5.18}$	16.34	7.39	58.88
	Gefunden	16.31	7.41	58.76
II. 5 : 5.06 : 5.32	$P_5N_5O_{11}H_{6.68}Ag_{5.32}$	15.79	7.15	58.45
	$P_5N_5O_{10}H_{4.68}Ag_{5.32}$	16.09	7.28	59.55
	Gefunden	16.04	7.35	59.37
III. 5 : 5.04 : 4.95	$P_5N_5O_{11}H_{7.05}Ag_{4.95}$	16.45	7.45	56.66
	$P_5N_5O_{10}H_{5.05}Ag_{4.95}$	16.77	7.59	57.77
	Gefunden	16.75	7.64	57.69
IV. 5 : 4.96 : 4.96	$P_5N_5O_{11}H_{7.04}Ag_{4.96}$	16.45	7.45	56.66
	$P_5N_5O_{10}H_{5.04}Ag_{4.96}$	16.77	7.59	57.77
	Gefunden	16.77	7.53	57.82
V. 5 : 5.04 : 5.15	$P_5N_5O_{11}H_{6.85}Ag_{5.15}$	16.09	7.28	57.65
	$P_5N_5O_{10}H_{4.85}Ag_{5.15}$	16.40	7.42	58.75
	Gefunden	16.32	7.45	58.46
VI. 5 : 5.05 : 4.97	$P_5N_5O_{11}H_{7.03}Ag_{4.97}$	16.42	7.43	56.78
	$P_5N_5O_{10}H_{5.03}Ag_{4.97}$	16.74	7.57	57.89
	Gefunden	16.82	7.59	57.51

In der vorstehenden Tabelle sind die angegebenen Molekularformeln gegründet auf das Verhältnis von Phosphor zu Silber, wie es wirk-

¹ $P_3N_3O_5H_3Ag_3$ wird kaum angegriffen durch Kochen mit starker Ätzkalilösung, und $P_4N_4O_8H_4Ag_4$ wird kaum im Kalten angegriffen, wird aber durch Kochen sogleich zersetzt.

lich bestimmt und auf die Säuren $P_5N_5O_{10}H_{10}$ und $P_5N_5O_{11}H_{12}$ bezogen wurde. Ein Vergleich zeigt, dass die Salze von der ersteren, einer wirklichen Metaphosphimsäure, abgeleitet sind. Die Salze wurden bei 100° getrocknet.

Tri- und Tetrametaphosphimsäure, von Ammoniaklösung durch einen Überschuss von Silbernitrat ausgefällt, geben amorphe gelbe Salze von der Zusammensetzung $P_3N_3O_7H_2Ag_6$ resp. $P_4N_4O_9H_2Ag_8$.¹ Diese sind Salze der Säuren der offenen Kette. Ein ähnliches Salz erhält man, indem eine Ammoniaklösung von Pentametaphosphimsäure durch Silbernitrat gefällt wird; aber dessen weniger sauren Beschaffenheit gemäß erreicht die Quantität Silber nicht 10 Atome, indem sie in dem analysierten Exemplar nur 8.76 Atome beträgt, aber die Ziffern entsprechen sehr nahe einem Salze von Amido-tetraimidopentaphosphorsäure, $P_5N_5O_{11}H_{12}$, eher als der Pentametaphosphimsäure. Bei 100° getrocknet gab es:

Verhältnis:

P : Ag

5 : 8.76	{	$P_5N_5O_{11}H_{5.24}Ag_{8.76}$	11.49	70.04
		$P_5N_5O_{10}H_{1.24}Ag_{8.76}$	11.64	70.98
		Gefunden	11.48	70.03

Es ist also ersichtlich, dass in alkalischer Lösung die Metaphosphimsäuren offenkettige Säuren werden, gerade wie Laktone und Laktame γ - und δ -Oxy- und Amidosäuren geben. Beim Trocknen auf 100° werden die gelben Silbersalze grau ohne Gewichtverlust, wahrscheinlich wegen Ausscheidung von Silberoxyd. Dies rührt vielleicht von einer Neigung her, zu der Laktamform zurückzukehren, eher mit Ausscheidung von Silberoxyd als von Wasser.

Zersetzung von Pentametaphosphimsäure. Pentametaphosphimsäure ist bedeutend stabiler in saurer Lösung als Trimetaphosphimsäure. In meiner Abhandlung über die letztere habe ich ausführlich ihre Zersetzungsprodukte beschrieben, wenn sie von Salpetersäure angegriffen wird.² Unter identischen Bedingungen wurde die Zersetzungsgeschwindigkeit von Pentametaphosphimsäure viel kleiner gefunden. Wegen dieser grösseren Stabilität giebt die

¹ *Amer. Chem. Journ.* 18, 651, 788. Die Formel $P_4N_4O_8Ag_8$ wurde dort dem Persilbersalze von Tetrametaphosphimsäure zugeschrieben; eine nochmalige Berechnung der Analysen in der obigen Weise zeigt jedoch, dass sie viel eher der offenen Form $P_4N_4O_9H_2Ag_8$ entsprechen, mit einem kleinen Untermaße an Silber.

² *Amer. Chem. Journ.* 18, 653.

Z. anorg. Chem. XIX.

Wirkung von heißer Essigsäure befriedigendere Resultate. Es wurde kein Versuch gemacht, alle Produkte zu isolieren, da diese zahlreich und die analytischen Schwierigkeiten bedeutend sind. Die folgenden wurden identifiziert:

Tetrametaphosphimsäure . .	$P_4N_4O_8H_8$.
Triimidotetraphosphorsäure .	$P_4N_3O_{10}H_9$.
Diimidotriphosphorsäure . .	$P_3N_2O_8H_7$.
Orthophosphorsäure	H_3PO_4 .

5 Teile Natriumpentametaphosphimat werden in 15 Teilen Wasser aufgelöst, 5 Teile starke Essigsäure hinzugefügt und die Lösung im Wasserbade erhitzt. Die Ausscheidung eines krystallinischen Niederschlages von Natriumtetrametaphosphimat fängt an in ungefähr 15 Minuten und dauert vielleicht 8 Stunden fort, worauf die Lösung mit Chlormagnesium keinen Niederschlag giebt, was die Abwesenheit von Pentametaphosphimat andeutet. Das Natriumtetrametaphosphimat wird gänzlich niedergeschlagen, da es in einer Lösung von Natriumsalzen unlöslich ist. Es wird abfiltriert und etwas gewaschen mit einer gesättigten Lösung von Natriumacetat. Das Filtrat wird auf etwa die Hälfte konzentriert, unter Zusatz von ungefähr 5 Teilen von festem Natriumacetat, worauf Natriumtriimidotetraphosphat sich ausscheidet, in der Form von flachen Prismen oder Platten, welche mit etwas gesättigter Natriumacetatlösung gewaschen werden, worauf sie gereinigt werden durch Auflösung in Wasser und Ausscheidung durch Alkohol, oder durch die Hinzufügung von festem Natriumacetat zu ihrer heißen Lösung. Wird das Filtrat noch weiter konzentriert, so erhält man oft große Platten, welche mit Silbernitrat und Salpetersäure einen krystallinischen Niederschlag des charakteristischen Silbersalzes von Diimidotriphosphorsäure, $P_3N_2O_8H_4Ag_3$,¹ geben. Keine befriedigende und sichere Methode kann angegeben werden, um diese beiden Säuren zu trennen.

Das auf diese Weise erhaltene Tetrametaphosphimat hat gewöhnlich die Form von Spindeln, doch wenn es gut ausgebildet ist, so besteht es aus glänzenden Doppelpyramiden. Es war nicht beobachtet worden, als die Abhandlung über Tetrametaphosphimsäure geschrieben wurde. Es ist augenscheinlich ein saures Natrium Salz, da es sich nur in Gegenwart von Essigsäure oder einer beschränkten Menge einer stärkeren Säure bildet. Es wurde auch

¹ Amer. Chem. Journ. 18, 657.

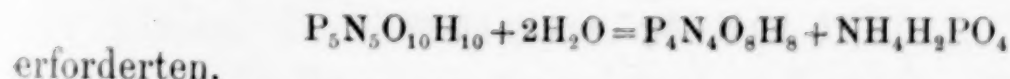
direkt von dem ursprünglichen Präparat der Säure erhalten, wurde aber nicht analysiert, da es schwierig ist, eine hinreichende Menge davon, unvermischt mit freier Säure zu erlangen. Es ist mäßig löslich in Wasser, aber fast unlöslich in Lösungen von Natriumsalzen, und ist sehr charakteristisch für diese Säure. Das rohe Salz wurde in Ammoniak aufgelöst, unter Zufügen von etwas Ammoniumnitrat und durch Salpetersäure niedergeschlagen als $P_4N_4O_8H_6(NH_4)_2$.¹ Das Ausfallen ist fast quantitativ. Dieses reine Salz wurde in Ammoniak aufgelöst, und nachdem es mit viel Wasser verdünnt und mit Salpetersäure angesäuert worden, wurde es durch einen Überschuss von Silbernitrat niedergeschlagen in der Form des charakteristischen $P_4N_4O_8H_4Ag_4$. Dieses ergab:

Berechnet für $P_4N_4O_8H_4Ag_4$:	Gefunden:
P 16.68	16.88
N 7.55	7.56
Ag 58.03	57.51

Die freie Säure wurde erhalten durch Zersetzung des Silbersalzes mit Salzsäure, in der charakteristischen Form von schwer löslichen Nadeln. Es ergab:

Berechnet für $P_4N_4O_8H_8 + 2H_2O$:	Gefunden:
P 35.22	35.08
N 15.94	15.75

Ein Vergleich der sauren Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalze und des neutralen Ammoniumsalzes mit den von einem Präparat Tetrametaphosphimsäure aus Tetraphosphonitrilchlorid zubereiteten Salzen zeigt, daß sie in Form identisch sind. Die Ausbeute von Tetrametaphosphimsäure scheint fast unabhängig zu sein von Proportionen und Konzentration und war ungefähr 12% der von der Gleichung



Triimidotetraphosphorsäure, $PO(OH)_2 \cdot NH \cdot POOH \cdot NH \cdot POOH \cdot NH \cdot PO(OH)_2$. Das Natriumsalz dieses dritten Gliedes der Imidophosphorsäurenreihe² krystallisiert gut in kleinen rhombischen oder sechseckigen Platten. Die erhaltenen Präparate wurden nicht analysiert, sondern in das Silbersalz verwandelt. Nach Analogie mit $P_3N_2O_8H_4Na_3$ ist es kaum zweifelhaft, daß es das saure Salz ist,

¹ Amer. Chem. Journ. 18, 786.

² Amer. Chem. Journ. 18, 635, 653.

$P_4N_3O_{10}H_4Na_4$. Es ist leicht in Wasser löslich, aber fast unlöslich in einer gesättigten Natriumacetatlösung oder in verdünntem Alkohol. Es giebt einen Niederschlag mit Magnesiumnitrat nur in Gegenwart von Ammoniak und Ammoniumchlorid, worauf ein voluminöser Niederschlag erfolgt, welcher beim Stehen sich in winzige krystallinische Kügelchen verwandelt.

Silbertriimidotetraphosphat, $P_4N_3O_{10}H_5Ag_4$, wird erhalten als ein amorpher weißer Niederschlag, indem man einer mit Salpetersäure schwach angesäuerten Lösung des Natriumsalzes Silbernitrat hinzufügt. Bei langem Stehen unter seiner Mutterlauge wird es krystallinisch, und diese Änderung vollzieht sich in einigen Augenblicken, wenn der Niederschlag ausgewaschen wird, wobei er zu einem schweren, sandigen, krystallinischen Pulver zusammenschrumpft, ein Vorgang, der sehr charakteristisch ist. Dieselbe Änderung kann man unter dem Mikroskope in dem teilweise gewaschenen Salze beobachten, indem der amorphe Teil sich in winzige Körperchen verwandelt, die lebhaft Brown'sche Bewegung zeigen und sich zu Prismen scharen, die lang und spitzig, oft an den Enden gebüschelt und dem Ansehen nach nicht von Silbertetrametaphosphimat zu unterscheiden sind. Von einer entschieden sauren Lösung wird das Salz langsam und ohne die amorphe Zwischenform ausgefällt.

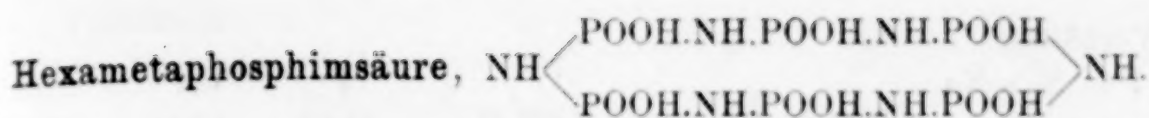
Das Salz gab nach Trocknen bei 100^0 :

Berechnet		Gefunden:	
für $P_4N_3O_{10}H_5Ag_4$:		I.	II.
P	16.26	16.43	16.48
N	5.52	5.62	5.55
Ag	56.58	56.61	57.18

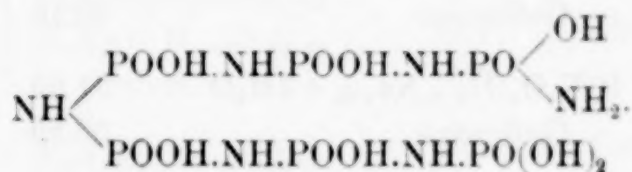
I. P : N : Ag 4 : 3.03 : 3.96.

II. P : N : Ag 4 : 2.98 : 3.99.

Triimidotetraphosphorsäure konnte nicht erhalten werden aus Tetrametaphosphimsäure, da sie viel weniger stabil ist als die letztere. Sie wird deshalb wahrscheinlich abgeleitet von der Zersprengung der Kette von Phosphor- und Stickstoffatomen, gebildet durch die Hydrolyse des Pentametaphosphimringes.



Dies ist das Laktam von Amidopentimidohexaphosphorsäure,



Es wird erhalten als Natriumsalz durch Verseifung von Hexaphosphonitrilchlorid in ätherischer Lösung durch Natriumhydroxyd auf die oben beschriebene Weise. In neutraler oder saurer Lösung hat es die Laktamform, wie es die Zusammensetzung des Silbersalzes andeutet, aber in alkalischer Lösung hat es mutmaßlich die offene Form. Die freie Säure, welche man in Lösung erhält, indem man das Silbersalz unter Wasser durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, hat eher einen zusammenziehenden als einen sauren Geschmack und kann nicht in fester Form rein erhalten werden, da sie nicht durch Alkohol niedergeschlagen wird, und die Lösung bei dem Verdunsten viel Zersetzung erleidet und einen gummiartigen Rückstand zurückläßt.

Natriumhexametaphosphimat, $\text{P}_6\text{N}_6\text{O}_{12}\text{H}_6\text{Na}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$. Die Eigenschaften dieses Salzes sind wesentlich dieselben wie die des entsprechenden Pentametaphosphimats. Wenn es einen Überschufs von Alkali enthält, ist es stabil, aber bei einem Untermass von Alkali zersetzt es sich ziemlich rasch. Ein Salz von annähernd normaler Zusammensetzung läßt sich erhalten, indem man der Lösung eines Präparates mit mehr als 6 Natriumatomen hinreichend Salpetersäure hinzufügt, um den Überschufs zu neutralisieren, und durch Alkohol ausfällt (Analysen III und IV). In der folgenden Tabelle sind die Resultate ausgedrückt in Formeln, die auf das bestimmte Verhältnis P:Na gegründet sind. Die Proben wurden bei 100° getrocknet.

Verhältnis:				
P:	N : Na		P	N Na
I. 6 : 6.02 : 6.35	{	$\text{P}_6\text{N}_6\text{O}_{12}\text{H}_{5.65}\text{Na}_{6.35} + 2\text{H}_2\text{O}$	28.62	12.95 22.50
		Gefunden	28.55	12.96 22.45
II. 6 : — : 6.46	{	$\text{P}_6\text{N}_6\text{O}_{12}\text{H}_{5.54}\text{Na}_{6.46} + 2\text{H}_2\text{O}$	28.51	— 22.80
		Gefunden	28.31	— 22.63

Verhältnis:		P	N	Na
P : N : Na				
III. 6 : 6.04 : 5.93	$P_6N_6O_{12}H_{6.07}Na_{5.93} + 2H_2O$	29.02	13.14	21.31
	Gefunden	29.13	13.27	21.38
IV. 6 : 6.05 : 5.94	$P_6N_6O_{12}H_{6.06}Na_{5.94} + 2H_2O$	29.02	13.14	21.31
	Gefunden	29.16	13.29	21.43
V. 6 : — : 4.60	$P_6N_6O_{12}H_{7.40}Na_{4.60} + 2H_2O$	31.05	—	17.70
	Gefunden	30.89	—	17.60

I. und II. ausgefällt von Lösungen, enthaltend ein Übermaß von Alkali.
 III. und IV. von Lösung, worin der Überschuss über 5Na neutralisiert war.
 V. von Lösung in großem Überschuss von Essigsäure.

Magnesiumsalz. Eine Lösung des Natriumsalzes, durch Magnesiumnitrat niedergeschlagen, in Gegenwart von Essigsäure, unter genau denselben Bedingungen, die beobachtet wurden in der Vorbereitung des entsprechenden Pentametaphosphimats, gab ein Salz, welches dem letzteren sehr ähnlich ist, aber sich keiner bestimmten Formel nähert (gefunden $P:Mg=6:2.43$). Das Ausfällen ist durchaus nicht vollständig, da vieles in der Lösung bleibt als ein Salz, das durch Alkohol niedergeschlagen werden kann, nicht durch Kochen mit Alkalien zersetzt wird und im allgemeinen dem primären Salze der Pentametaphosphimsäure ähnelt.

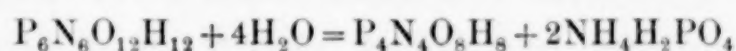
Silberhexametaphosphimat, $P_6N_6O_{12}H_6Ag_6$. Das Silber-salz, aus dem Natriumsalze bereitet, wechselt in Zusammensetzung je nach den relativen Mengen der reagierenden Körper und nach der Menge des Natriums. Es wurde in normaler Zusammensetzung erhalten, indem 1 g Natriumsalz in 50 ccm Wasser aufgelöst und hinreichend Salpetersäure hinzugefügt wurde, um ein Salz mit 5.75 Natriumatomen zu bilden, worauf mit 50 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. Silber-nitrat (Analysen III und IV) ausgefällt wurde. Es ähnelt dem entsprechenden Pentametaphosphimat, ist aber etwas mehr gallertartig. Ein Überschuss an Silber über 6 Atome färbt es gelb. Es wird im Kalten durch Ätzkalilösung zersetzt mit Ausscheidung von Silberoxyd. Die in der folgenden Tabelle gegebenen Analysen von bei 100° getrockneten Präparaten zeigen, daß es von der wirklichen Hexametaphosphimsäure, $P_6N_6O_{12}H_{12}$, abgeleitet ist.

Verhältnis:		P	N	Ag
P : N : Ag				
I. 6 : 6.08 : 5.65	$P_6N_6O_{12}H_{8.35}Ag_{5.65}$	16.97	7.68	55.60
	$P_6N_6O_{12}H_{6.35}Ag_{5.65}$	17.26	7.81	56.53
	Gefunden	17.23	7.89	56.48

Verhältnis:		P	N	Ag
P : N : Ag				
II. 6 : — : 6.21	$P_6N_6O_{13}H_{7.79}Ag_{6.21}$	16.09	—	57.97
	$P_6N_6O_{12}H_{5.79}Ag_{6.21}$	16.35	—	58.89
	Gefunden	16.29	—	58.64
III. 6 : 5.99 : 5.93	$P_6N_6O_{13}H_{8.02}Ag_{6.98}$	16.44	7.44	57.02
	$P_6N_6O_{12}H_{6.02}Ag_{5.98}$	16.71	7.56	57.95
	Gefunden	16.70	7.54	57.90
IV. 6 : 6.04 : 6.02	$P_6N_6O_{13}H_{7.98}Ag_{6.02}$	16.38	7.41	57.18
	$P_6N_6O_{12}H_{5.98}Ag_{6.02}$	16.65	7.54	58.02
	Gefunden	16.57	7.54	57.80

Ein gelbes Salz wird erhalten durch Niederschlagen der Ammoniaklösung mit Silbernitrat.

Zersetzung von Hexametaphosphimsäure. Das Natriumsalz, mit Essigsäure erhitzt, giebt Tetrametaphosphimsäure, welche in der oben beschriebenen Weise isoliert wurde. Die Ausbeute ist etwa 30% von der durch die Gleichung:



erforderten.

Nach der Reinigung wurde es in das Silbersalz verwandelt, welches ergab:

Berechnet für $P_4N_4O_8H_8Ag_4$:		Gefunden:
P	16.68	16.63
N	7.55	7.50
Ag	58.03	57.58

$$P : N : Ag = 4 : 3.99 : 3.98.$$

Ein Vergleich der Krystalle der freien Säure und der sauren und neutralen Ammoniumsalze, des sauren Kaliumsalzes, neutralen Natriumsalzes und Silbersalzes mit ähnlichen Präparaten aus Tetraphosphonitrilchlorid bereitet, zeigte, daß sie identisch waren.

Die Zersetzungsprodukte wurden nicht weiter studiert.

Amidoheximidoheptaphosphorsäure, $P_7N_7O_{16}H_{16}$.

Die Verseifung von Heptaphosphonitrilchlorid wird bewirkt in der gewöhnlichen Weise durch Natriumhydroxyd. Wie schon angedeutet, giebt diese Säure nicht das Laktam, Heptametaphosphimsäure, auch nicht in saurer Lösung; das Silbersalz hat die Zusammensetzung eines Salzes der offenkettigen Säure.

Natriumsalz. Die Eigenschaften dieses Salzes sind ähnlich denen von Natriumpenta- und Hexametaphosphimat. Im Vakuum bei 100° getrocknet ergab es:

Berechnet für $P_7N_7O_{15}H_{8.37}Na_{7.43} + 2H_2O$:	Gefunden:
P 28.16	28.31
Na 22.19	22.31

$$P : Na = 7 : 7.43.$$

Silbersalz, $P_7N_7O_{15}H_9Ag_7$. Um ein Salz von normaler Zusammensetzung zu erhalten, wird 1 g Natriumsalz in 50 ccm Wasser aufgelöst, hinreichend Salpetersäure hinzugefügt, um ein Salz mit 6.85 Natriumatomen zu bilden, und mit 50 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. Silbernitrat ausgefällt. Mehr Natrium oder Silbernitrat giebt ein Salz reicher an Silber. Das Salz bildet einen weissen, halb gallertartigen Niederschlag, welcher im Vakuum zu durchscheinenden, spröden Klumpen trocknet, welche pulverisiert, wieder im Vakuum getrocknet und dann sorgfältig bis zu konstantem Gewicht getrocknet wurden bei 100°.

Verhältnis:		P	N	Ag
P : N : Ag				
I. 7 : — : 6.93	$P_7N_7O_{15}H_{9.07}Ag_{6.93}$	16.55	—	56.99
	$P_7N_7O_{14}H_{7.0}Ag_{6.93}$	16.77	—	57.77
	Gefunden	16.44	—	56.61
II. 7 : — : 7.21	$P_7N_7O_{15}H_{8.79}Ag_{7.21}$	16.17	—	57.97
	$P_7N_7O_{14}H_{6.79}Ag_{7.21}$	16.40	—	58.76
	Gefunden	16.21	—	58.09
III. 7 : — : 7.08	$P_7N_7O_{14}H_{8.32}Ag_{7.08}$	16.35	—	57.51
	$P_7N_7O_{14}H_{6.92}Ag_{7.08}$	16.57	—	58.30
	Gefunden	16.27	—	57.27
IV. 7 : 7.04 : 7.03	$P_7N_7O_{15}H_{8.97}Ag_{7.03}$	16.41	7.43	57.35
	$P_7N_7O_{14}H_{6.97}Ag_{7.03}$	16.64	7.53	58.16
	Gefunden	16.35	7.44	57.14

Diese Ziffern setzen es ausser Zweifel, dass die Säure die offene Form $P_7N_7O_{15}H_{16}$ hat.

Die Zersetzung des Natriumsalzes durch Essigsäure erzeugt eine bedeutende Menge Tetrametaphosphimsäure, charakterisiert durch ihre krystallinische Form und die ihrer Salze.

Höhere Säuren. Von den höheren Säuren der Reihe läßt sich nur wenig sagen. Das von der Zubereitung der Chloronitride

übriggebliebene Öl, welches ein durchschnittliches Molekulargewicht hat, das der Formel $P_{11}N_{11}Cl_{22}$ ¹ nahe entspricht, giebt bei Verseifung eine Mischung von Natriumsalzen welche, durch Alkohol in einer entschieden klebrigen Form niedergeschlagen, von Säuren zersetzt werden und Tetrametaphosphim-, Diimidotriphosphor- und Triimidotetraphosphorsäure geben. Sie wurden nicht weiter untersucht.

Amide von Metaphosphimsäuren.

Amide von $P_3N_3O_6H_6$. Trocken es Ammoniakgas wirkt langsam auf eine Lösung von $P_3N_3Cl_6$ in absolutem Äther, wobei die ersten

Produkte Ammoniumchlorid und das Chloramid $P_3N_3 \begin{matrix} \text{Cl}_4 \\ \text{(NH}_2\text{)}_2 \end{matrix}$ sind.²

Letzteres bleibt in der Lösung und wird nach und nach weiter angegriffen, ist aber das einzige Produkt der Reaktion, das in Äther löslich ist; durch weitere Einwirkung von Ammoniak wird das Chlor weiter substituiert, aber nie ganz, und das Reaktionsprodukt wird niedergeschlagen, mit Ammoniumchlorid vermischt. Wird dies mit Alkohol gewaschen, in Wasser gelöst und mit hinreichend Silbernitrat behandelt, um das Chlor auszufällen, so erhält man eine Lösung, welche bei fraktioniertem Ausfällen mit Silbernitrat das Silbersalz eines Amids gab mit dem Verhältnis $P:N:Ag=3:6.27:2.01$. Eine

ätherische Lösung von $P_3N_3 \begin{matrix} \text{Cl}_4 \\ \text{(NH}_2\text{)}_2 \end{matrix}$, geschüttelt mit Natriumhydr-

oxydlösung, giebt das Natriumsalz des Diamids von Trimetaphosphimsäure, aus welchem das Chlor entfernt werden kann, indem man mit Salpetersäure neutralisiert und die berechnete Menge Silbernitrat hinzufügt. Aus dem Filtrate kann das Amid niedergeschlagen werden als ein amorphes Silbersalz. Es gab das Verhältnis $P:N:Ag=3:4.88:3.51$. Wird $P_3N_3Cl_6$, $P_4N_4Cl_8$ oder $P_5N_5Cl_{10}$ in Ätherlösung mit Ammoniak von dem spezifischen Gewicht von .90 geschüttelt, so erfolgt zuerst eine starke Reaktion, wodurch ein Teil des Chlors ersetzt wird. Schüttelt man 2 oder 3 Stunden, so wird das übrige entfernt. Der Überschuss von Ammoniak wurde entfernt aus der wässerigen Lösung durch Durchblasen von Luft und das Chlor durch die theoretische Menge Silbernitrat. Die auf diese Weise erhaltenen Ammoniumsalze der Amide wurden durch

¹ Amer. Chem. Journ. 19, 793.

² Amer. Chem. Journ. 17, 286.

Alkohol niedergeschlagen als Syrupe, welche unter absolutem Alkohol nicht gehärtet werden können. Werden diese Lösungen durch Silbernitrat gefällt nach Hinzufügen von etwas Ammoniak, so erhält man amorphe, weisse Niederschläge der Amidsilbersalze, welche keine bestimmte Zusammensetzung zeigen. Die Analyse ergab die folgenden atomischen Verhältnisse:

$$\text{Amid von } P_3N_3Cl_6 \quad P:N:Ag = \begin{cases} 3:5.80:2.20. \\ 3:5.96:3.36. \\ 3:6.54:3.08. \end{cases}$$

$$,, \quad ,, \quad P_4N_4Cl_8 \quad P:N:Ag = \begin{cases} 4:8.80:4.82. \\ 4:9.28:4.03. \end{cases}$$

$$,, \quad ,, \quad P_5N_5Cl_{10} \quad P:N:Ag = 5:10.16:2.64.$$

Aus diesen Zahlen ersieht man, daß die Amide von sehr veränderlicher Zusammensetzung sind. Da sie amorph und sehr instabil sind, so ist es unwahrscheinlich, daß bestimmte Körper auf diese Weise erhalten werden können. Die Silbersalze werden durch Kaliumhydroxydlösung gelb gefärbt, indem ein Teil des Amids in die Lösung übergeht, und ein Salz mit einem höheren Gehalt Silber gebildet wird.

U. S. Geological Survey, Washington, D. C., August 1898.

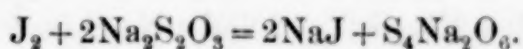
Bei der Redaktion eingegangen am 10. September 1898.

Volumetrische Bestimmung des Goldes und Platins.

Von

HEINRICH PETERSON.

Jodkalium bewirkt in vielen Metalllösungen eine partielle Reduktion des betreffenden Metallsalzes unter Abscheidung elementaren Jods, das bei Anwesenheit von überschüssigem Kaliumjodid in Lösung geht. War die Lösung des Metallsalzes farblos oder bis zur Farblosigkeit mit Wasser verdünnt, so nimmt sie sofort nach Zusatz von Jodkalium eine gelbe oder gelbbraune Färbung an. — Diese Färbung kann durch Zufügen einer Natriumthiosulfatlösung wieder zum Verschwinden gebracht werden. — Der hierbei stattfindende Vorgang ist eine Art Oxydationserscheinung, wie sie durch Einwirkung von Jod auf oxydationsfähige Säuren und auf die Halogenverbindungen der Metalloide häufig veranlaßt wird; sie vollzieht sich hier im Sinne folgender Gleichung:



1 Mol. Jod (J_2) erfordert also zur völligen Absorption 2 Mol. Natriumthiosulfat ($2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$); dabei entstehen 2 Mol. Jodnatrium (2NaJ) und 1 Mol. Natriumtetrathionat ($\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$).

Da nun das Molekulargewicht des Jods 254 und das des wasserfreien Natriumthiosulfats 158 beträgt, so zeigen $2 \times 158 = 316$ Gewichtsteile des letzteren 254 Gewichtsteile Jod, und umgekehrt 254 Gewichtsteile dieses Körpers genau 316 Gewichtsteile des Thiosulfats an.

Es läßt sich also diese Reaktion ebensowohl zur quantitativen Bestimmung von Jod, wie auch zu jener von Natriumthiosulfat benutzen. Vorausgesetzt wird nur, daß die zur Erzielung des beabsichtigten Effekts verbrauchte Menge des korrelaten Reaktivs bekannt ist.

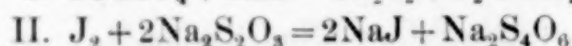
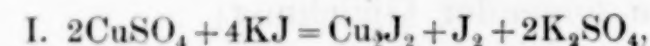
So wurde z. B. der Titer der bei den nachfolgend beschriebenen Versuchen zur Jodbestimmung verwendeten Natriumthiosulfatlösung

mittels einer Jodlösung von bekanntem Gehalte festgestellt. Die durch Auflösen von 2.53 g krystallisiertem Natriumthiosulfat im Liter destillierten Wasser erhaltene Lösung sollte, da 1 Mol. des krystallisierten Salzes als eine Verbindung von 1 Mol. wasserfreien Natriumthiosulfats mit 5 Mol. Krystallwasser gilt, und das Molekulargewicht des Wassers = 18 ist: $\frac{158 \times 2.53}{158 + 5 \times 18} = 1.611$ g wasserfreies Salz enthalten; die Titration ergab jedoch 1.76 g im Liter.

Mit der so justierten Lösung wurde zunächst in mehreren Versuchen die Menge Jods bestimmt, die aus einer Jodkaliumlösung durch eine genau bekannte Menge Kupfersulfat in Freiheit gesetzt wird.

Es wurden zu diesem Zwecke 10 ccm einer Kupfersulfatlösung, wie sie FEHLING für die Traubenzuckerbestimmung empfiehlt (69.2 g Sulfat = 17.5 g Cu im Liter), auf 0.5 Liter verdünnt, so daß im Kubikcentimeter 0.35 mg reines Kupfer enthalten waren. Davon wurden je 10 ccm zur Probe verwendet. Die mit einigen Tropfen klarer Stärkelösung und mit der ausreichenden Menge Jodkali versetzten Proben erforderten zur Entfärbung der durch Jodstärke gebläuten Flüssigkeit in den fünf der Reihe nach angestellten Versuchen, vollkommen übereinstimmend, 5 ccm der Thiosulfatlösung vom angeführten Titer.

Da nach den Umwandlungsgleichungen:



durch 2 Mol. wasserfreien Natriumthiosulfats (=316 Gewichtsteile) genau 2 Atome Kupfer (=126 Gewichtsteile) angezeigt werden, so entspricht den verbrauchten 5 ccm der Reagenzflüssigkeit, in voller Übereinstimmung mit dem wirklichen Gehalte der Probeflüssigkeit, ein Kupfergehalt von

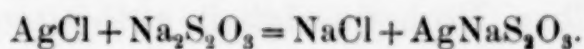
$$\frac{1.76 \times 5 \times 126}{316} = 3.5 \text{ mg.}$$

Wenn also genügend Jodkalium zugesetzt wird, so verläuft diese von DE HAEN¹ für die titrimetrische Bestimmung des Kupfers empfohlene Reaktion glatt und giebt vollkommen genaue Resultate. Angesichts dieser Thatsache erscheint BALLINYS Bemerkung,² daß die nach der Methode DE HAEN's erhaltenen Resultate immer ungenau aus-

¹ *Ann. Chem. Pharm.* **91**, 237.

² *Probierkunde* **1879**, 264.

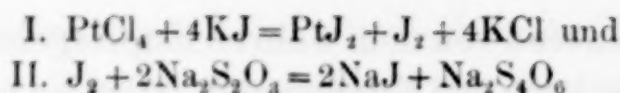
fallen und oft bedeutend von dem wahren Kupfergehalte abweichen, nicht zutreffend. Wenn auch das Kupferjodür teilweise von dem überschüssig vorhandenen Jodkalium aufgelöst wird, so übt doch dieser Umstand auf den Ausfall der Titration keinen Einfluss; denn es handelt sich ja hier nicht um das Gewicht des ausgefällten Jodürs, sondern um die Menge des ausgeschiedenen Jods, die, vorausgesetzt, daß Jodkalium in genügender Menge vorhanden ist, bei einer und derselben Gewichtsmenge Kupfer immer die gleiche bleibt, ob nun ein Teil des gebildeten Jodürs in Lösung geht oder nicht. In Lösung vorhandenes Kupferjodür könnte nur dann die Probe beeinträchtigen, wenn sich durch Wechselwirkung der gelösten Salze ein Thiosulfat-Doppelsalz bildete, wie dies bekanntermaßen bei Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Silberjodid und -Chlorid der Fall ist:



Würde im Verlaufe der dem DE HAEN'schen Verfahren zugrunde liegenden Reaktion eine analoge Kupferverbindung wirklich gebildet, so könnten unmöglich Resultate erhalten werden, welche, wie die obigen, der theoretischen, in den vorangeführten Gleichungen ausgedrückten Forderung absolut genau entsprechen und, zwar um so weniger, als bei den einzelnen Versuchen keineswegs eine bestimmte Menge Jodkalium, sondern variable Quantitäten einfach im Überschufs nach beiläufiger Schätzung zur Anwendung kamen.

Die nächsten Versuche dieser Art wurden mit Platinlösung angestellt, um zu erfahren, ob sich auf das Verhalten dieses Metalls im aufgelösten Zustande gegen eine Lösung von Jodkalium und Natriumthiosulfat eine Methode zur titrimetrischen Bestimmung desselben begründen lasse. Es wurde eine ungewogene Menge Kaliumplatinchlorid in einer ziemlich konzentrierten kalten Jodkaliumlösung aufgelöst, und die dunkelbraunrote Flüssigkeit sodann ohne Zusatz von Stärkelösung bis zum völligen Verschwinden der roten, bzw. bis zum Eintritte einer rein citronengelben Färbung mit Natriumthiosulfat versetzt. 5 ccm der rotbraunen Platinlösung erforderten hierzu im Durchschnitt von 6 aufeinander folgenden Proben 2.4 ccm der Titerflüssigkeit. Hiermit wohlübereinstimmend erheischten 10 ccm derselben Probeflüssigkeit im Durchschnitt von 2 Proben 4.7 ccm und 25 ccm davon im Mittel von 2 Proben 12 ccm Natriumthiosulfatlösung von der angegebenen Stärke.

Angenommen wurde, daß sich der Prozeß gemäß den Gleichungen:



vollziehe und dafs somit 1 Atom Platin (194 Gewichtsteile) durch 2 Mol. Natriumthiosulfat (316 Gewichtsteile) angezeigt werde.

Unter dieser Annahme mufsten in 5 ccm der Probeflüssigkeit nach dem durchschnittlichen Ergebnisse von 6 Proben:

$$\frac{2.4 \times 1.76 \times 194}{316} = 2.593 \text{ mg}$$

Platin enthalten sein.

Die Einzelversuche ergaben im Maximum 2.7 mg, im Minimum 2.539 mg. Zu den 6 Versuchen wurden also $2.593 \times 6 = 15.558$ mg Platin verwendet.

10 ccm derselben Probeflüssigkeit enthielten:

$$\frac{4.7 \times 1.76 \times 194}{316} = 5.078 \text{ mg.}$$

Bei beiden Versuchen wurden verbraucht:

$$\begin{array}{r} 5.078 \times 2 = 10.156 \text{ mg} \\ \text{zusammen} \quad 25.714 \text{ mg} \end{array}$$

Platin.

Übereinstimmend hiermit ergaben die weiteren 2, mit 25 ccm der Probe-Flüssigkeit angestellten Versuche 12.966 mg Platin.

Es wurden also bei den letzten zwei Versuchen

$$\begin{array}{r} 12.966 \times 2 = 25.932 \text{ mg} \\ \text{und bei den vorgängigen Versuchen} \quad 25.714 \text{ mg} \\ \hline \text{zusammen} \quad 51.646 \text{ mg} \end{array}$$

an Platin verbraucht.

Im weiteren Verfolge dieser Untersuchungen wurden 50 ccm der bisher verwendeten Platinlösung auf 250 ccm verdünnt und davon je 2 ccm für die einzelnen Proben entnommen. Diese Menge der verdünnten Lösung beanspruchte zur Austitrierung in den damit angestellten 10 Versuchen stets 0.2 ccm der Natriumthiosulfatlösung. Sämtliche Proben wurden in einem und demselben Becherglase vorgenommen und zwar derart, dafs auf die austitrierte Probe unmittelbar die neue aufgefüllt, und die Titration in ununterbrochenem Gange erhalten wurde.

2 ccm der Probelösung erforderten 0.2 ccm und die gesamten 20 ccm genau 2 ccm der Titerflüssigkeit.

Danach mußte in je 2 ccm der verdünnten Platinlösung

$$\frac{1.76 \times 0.2 \times 194}{316} = 0.21 \text{ mg}$$

metallisches Platin aufgelöst sein und in 20 ccm 2.1 mg.

Mit Einrechnung dieser Menge wurden zu den Versuchen im ganzen 53.746 mg Platin verwendet.

Das aus den vereinigten, austitrierten Flüssigkeiten auf gewöhnlichem Wege wiedergewonnene Platin wog 54 mg.

Der Prozeß bei Einwirkung von Jodkalium und Natriumthiosulfat auf Platinchlorid verläuft also thatsächlich in der von vornherein angenommenen Weise. Die hiermit erreichten Resultate sind höchst befriedigend und wird dieses Titrierverfahren in vielen Fällen praktische Anwendung finden können; besonders empfehlenswert erscheint die Anwendung desselben für die Bestimmung kleiner Platinmengen.

Schließlich wurde noch das Verhalten einer Goldlösung gegenüber wässerigem Jodkalium und Natriumthiosulfat des näheren untersucht.

A. In der ersten Reihe der Versuche diente hierzu eine Lösung von reinem Goldchlorid mit einem Gehalte von 1 g Feingold im Liter = 1 mg im ccm.

- a) 10 ccm einer solchen Lösung wurden mit einer mäßig konzentrierten Jodkaliumlösung vereinigt, die mit einigen Tropfen aufgelöster Stärke versetzt war. Die Flüssigkeit färbte sich sofort schmutzig dunkelgrün. Auf tropfenweisen Zusatz der Thiosulfatlösung verschwand die Farbe im allmählichen Übergang durch blau, violett und rosa.

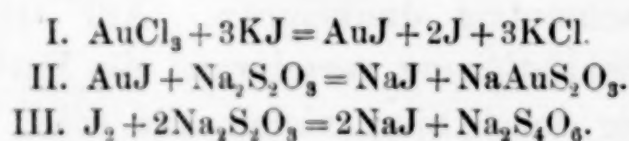
In 5 Versuchen wurden zur Herbeiführung dieser das Ende der Titration anzeigenden Entfärbung durchschnittlich 14.2 ccm der Titerflüssigkeit verbraucht.

- b) Weiter wurden 10 ccm obiger Lösung durch Verdünnen mit destilliertem Wasser auf 250 ccm gebracht und davon:
 - α) je 5 ccm (=0.2 mg Gold) zur Probe entnommen. Bei den 14 hiermit angestellten Versuchen wurden zur Austitrierung der in 5 ccm Probeflüssigkeit enthaltenen Goldmenge durchschnittlich 0.28 ccm der Thiosulfatlösung beansprucht, und zwar im Maximum 0.4, im Minimum 0.2 ccm.

- β) Von derselben Lösung wurden noch Mengen von 2 ccm (=0.08 mg) der Titration unterworfen und hierzu im Mittel von 10 Proben 0.11 ccm der Titerflüssigkeit benötigt.
- c) Schließlich wurde zur Titrierung derselben Goldflüssigkeit die bisher verwendete Thiosulfatlösung in ihrer zehnfachen Verdünnung, als Zehntellösung, angewendet.
- α) Zur Titration von 5 ccm der verdünnten Goldlösung (=0.2 mg Gold) wurden im Mittel von 6 Versuchen 2.63 ccm der Zehntellösung benötigt, und zwar im Maximum 2.8, im Minimum 2.4 ccm.
- β) Zur Titration von 2 ccm derselben Probeflüssigkeit (0.08 mg Gold) waren im Mittel von 9 Versuchen 1.1 ccm der Zehntellösung erforderlich: im Maximum 1.2, im Minimum 0.9 ccm.

Die zahlreichen Untersuchungen zeigen unter einander eine so befriedigende Übereinstimmung, daß an der Richtigkeit der einzelnen Resultate nicht gezweifelt werden kann, und wenn nun trotzdem die aus den Versuchsdaten unter Zugrundelegung der bisher angewandten Reaktionsgleichungen berechneten Werte sehr erheblich von dem wirklichen Goldgehalte abweichen, so beweist dies nur, daß hier der Prozeß ganz anders verläuft, wie in den beiden früheren Fällen.

Zur Erklärung der auffälligen Differenzen in Einwage und Befund hat man dem diesbezüglichen Vorgang folgende Deutung zu geben:



Hier also bildet sich in der 2. Phase der Reaktion aus dem durch Einwirkung von Jodkalium auf Goldchlorid neben freiem Jod entstehenden Goldjodür ein dem Natrium-Silberthiosulfat analog zusammengesetztes Doppelsalz, NaAuS_2O_3 , wozu 1 Mol. Natriumthiosulfat beansprucht wird. Erst nach Herstellung dieser Verbindung — also in der 3. Phase — erfolgt der Angriff des Thiosulfats auf das vorhandene Jod, so daß hier im ganzen 3 und nicht, wie in den vorangeführten Fällen bloß 2 Mol. des Natriumthiosulfats an dem Prozesse teilnehmen.

Danach gestaltet sich die Goldgehaltsberechnung aus den Titrationsresultaten wie folgt:

- a) $\frac{1.76 \times 14.2 \times 196}{3(158)} = 10.33 \text{ mg}$ entgegen dem wirkl. Geh. v. 10 mg Au.
- b) a) $\frac{1.76 \times 0.28 \times 196}{474} = 0.204$ „ „ „ „ „ v. 0.2 mg Au.
- β) $\frac{1.76 \times 0.11 \times 196}{474} = 0.0801$ „ „ „ „ „ v. 0.08 mg Au.
- c) a) $\frac{0.176 \times 2.63 \times 196}{474} = 0.191$ „ „ „ „ „ v. 0.2 mg Au.

β) Vollkommen übereinstimmend mit dem Resultate b β.

B. Zu den ferneren Versuchen wurde eine Lösung von Chlorgold-Chlornatrium unbekannten Gehaltes verwendet und hierbei genau derselbe Vorgang eingehalten, der bei den unmittelbar vorangegangenen Proben befolgt wurde.

- a) 10 ccm dieser Goldlösung erforderten im Mittel von 3 Versuchen 17.5 ccm, entsprechend einem Goldgehalte von 12.73 mg.
- b) 10 ccm der Goldlösung wurden mit destilliertem Wasser auf 250 ccm verdünnt und davon
- α) je 5 ccm zur Probe verwendet; in den damit angestellten 10 Versuchen wurden durchschnittlich 0.345 ccm der Normal-Thiosulfatlösung verbraucht; dies entspricht einem Goldgehalte von 0.251 mg.
- β) zu weiteren 6 Versuchen wurden je 2 ccm der verdünnten Goldlösung angewendet; der durchschnittliche Verbrauch an Normalthiosulfatlösung betrug 0.15 ccm, entsprechend einem Goldgehalte von 0.10 mg.
- c) α) Im weiteren wurden 5 ccm der verdünnten Goldlösung mit Zehntel-Natriumthiosulfatlösung austitriert, und hierzu im Mittel von 14 Versuchen 3.43 ccm der Titerflüssigkeit benötigt. Dies entspricht einem Goldgehalte von 0.25 mg, übereinstimmend mit b α;
- β) endlich wurden noch 2 ccm der verdünnten Goldlösung mit Zehntel-Natriumthiosulfatlösung probiert. Jeder der 8 Versuche, bei welchen, wie früher bei der Platintitration, die neue Probe immer der gut austitrierten Lösung zugefügt wurde, erforderte durchschnittlich 1.42 ccm der Zehntellösung. Daraus berechnet sich der Goldgehalt zu 0.103 mg.

Nach diesen Befunden waren in der Gesamtmenge der zur Untersuchung gelangten Probeflüssigkeit 45.678 mg Gold enthalten, und zwar

in der Serie a)	$3 \times 12.73 = 38.19$	mg.
„ „ „ b) α	$10 \times 0.251 = 2.51$	„
„ „ „ b) β	$6 \times 0.109 = 0.654$	„
„ „ „ c) α	$14 \times 0.25 = 3.5$	„
„ „ „ c) β	$8 \times 0.103 = 0.824$	„

Aus den vereinigten, unter B der Titration unterworfenen Flüssigkeiten wurden durch die Gewichtsanalyse 44.86 mg Gold wiedererhalten.

Diese, selbst den strengsten Anforderungen genügenden Resultate lassen erwarten, daß das Verfahren, nach welchem sie in so einfacher und rascher Weise gewonnen werden, Beachtung und Eingang in die Probierlaboratorien finden und in vielen Fällen den Vorzug vor der gegenwärtig fast ausschließlich gebräuchlichen Cupellation erhalten werde.

Wien, Probierlaboratorium des k. k. Hauptmünzamtes, September 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. September 1898.

Über die Trennung des Cers von Lanthan und Didym und seine quantitative Bestimmung in Gemischen mit letzteren.

Von

P. MENGEL.

I. Die verschiedenen Trennungsvorfahren.

Mit Ausnahme der DEBRAY'schen partiellen Nitratzersetzung beruhen alle bisherigen Methoden der Abscheidung des Cers von den andern Erden der Cergruppe auf der Überführung desselben in das höhere Oxyd CeO_2 und dessen Abscheidung entweder als schwerlösliches basisches Salz oder als Doppelsalz. Ausgehend vom Naturprodukt gelangt man, nach Abscheidung der anderen Elemente und nötigenfalls der Gadoliniterden, gewöhnlich zu den Oxalaten der Erden der Cergruppe, die durch starkes Glühen in die Oxyde übergeführt werden. Nach Ansicht der älteren Chemiker enthält nun das Oxydgemisch außer den Sesquioxiden des Lanthans und Didyms (Neodyms und Praseodyms) das Cer sowohl als Dioxid als auch als Sesquioxyd, was auch SCHOTTLAENDER,¹ der die AUER VON WELSBACH'sche Trennungsmethode einem näheren Studium unterworfen hat, noch annimmt. Dafs das reine Ceroxalat beim Glühen vollständig in reines Cerdioxyd übergeht, ist eine bekannte Thatsache, dafs dieses aber auch beim Glühen eines Gemisches der Oxalate stattfindet, wurde durch zu diesem Zweck angestellte Versuche erst unzweifelhaft nachgewiesen. Gemische von cerfreien Lanthan- und Didymsalzlösungen mit reinem Cersalz, deren Gehalte vorher bestimmt waren, wurden mit Oxalsäure gefällt und das Oxalat stark geglüht. Das Gewicht des resultierenden Oxydgemisches entsprach genau der Summe der Gewichte der Lanthan- und Didymsesquioxyde plus dem des Cerdioxyds, welches beim Glühen aus dem Sesquioxyd

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. [1] 25, 378.

des angewandten Salzes entstanden war. Die Menge des Dioxyds wurde auch direkt nach der weiter beschriebenen Methode bestimmt und aus ebenfalls später auseinanderzusetzenden Gründen etwas zu groß gefunden.

0.2152 g eines Gemisches von La_2O_3 und Di_2O_3 wurden in Form einer Sulfatlösung mit 0.1560 g Ce_2O_3 (ebenfalls als Sulfat), entsprechend 0.1635 g CeO_2 , gemischt, mit Oxalsäure gefällt, gegläht und 0.3785 g Oxyd statt 0.3787 g ($=0.2152 + 0.1635$) gefunden. Die Analyse ergab darin 0.1762 g CeO_2 statt 0.1635 g.

Dieses Verhalten des Ceroxalats, auch in Gemischen mit den andern Erden beim Glühen vollständig in das Dioxyd überzugehen, ist bei der leichten Oxydierbarkeit des Sesquioxyds vollkommen begreiflich. Wie W. MUTHMANN² vor kurzem nachgewiesen, ist es überhaupt unmöglich, aus reinem Cerokarbonat oder Oxalat durch Glühen — sogar im Wasserstoffstrome — das Sesquioxyd zu erhalten; regelmäfsig resultierte Cerdioxyd, welches durch Wasserstoff nicht reduziert wird.

Zur Bestimmung des Gehaltes der angewandten Cerlösungen an Oxyd wurde sowohl mit Oxalsäure als auch mit Ammoniak und mit Natriumsuperoxyd gefällt, wobei die Resultate mit Ammoniak stets um ca. 1.5 % geringer ausfielen als mit Oxalsäure und Natriumsuperoxyd, welche letztere sehr gut übereinstimmten. Dieses kann nur dadurch erklärt werden, dafs die Oxydhydrate dieser Erden in Ammoniak etwas löslich sind, oder es kann daran liegen, dafs der Ammoniakniederschlag beim Trocknen die Gestalt von kompakten Körnchen annimmt, welche beim Glühen sich nicht im Innern vollständig oxydieren können; letzteres ist jedoch nach dem oben Gesagten unwahrscheinlicher.

Das bisher Gesagte ist wichtig für die verschiedenen Abscheidungsverfahren des Cers. Nach den meisten Methoden werden die durch Glühen der Oxalate erhaltenen Oxyde zunächst in starker Salpetersäure gelöst. Bis auf SCHOTTLAENDER war es allen früheren Chemikern entgangen, dafs hierbei eine starke Sauerstoffentwicklung stattfindet, wobei das Cerdioxyd teilweise zu Sesquioxyd reduziert wird. Bei der in gröfserer Menge freiwerdenden Kohlensäure, welche die geglähten Oxyde aus der Luft aufgenommen hatten, war der Sauerstoff übersehen worden. Hierin liegt auch der Grund der oben erwähnten irrigen Annahme, dafs das Ceroxalat beim Glühen nicht

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. (1898) 31, 1829.

vollständig in das Dioxyd übergehe; eine nachfolgende Oxydation der salpetersauren Lösung mit verschiedenen Oxydationsmitteln ist bei den verschiedenen Methoden erforderlich, nicht weil das Cer in dem Oxydgemisch zum Teil als Sesquioxyd vorhanden war, sondern weil das Dioxyd beim Lösen in starker Salpetersäure teilweise reduziert wird. Die Sauerstoffentwicklung durch Salpetersäure, sowie die Chlorentwicklung durch Salzsäure beweisen, daß das Cerdioxyd zur Gruppe der Polyoxyde vom Typus des PbO_2 , MnO_2 u. s. w. gehört, jedoch als solches leichter Salze zu bilden im stande ist als letztere. Ebenso wie jene kann es aus der niedrigeren Oxydationsstufe durch verschiedene Oxydationsmittel, wie Cl , PbO_2 , KMnO_4 , Na_2O_2 , H_2O_2 u. dergl. dargestellt werden. Einen andern Charakter zeigt dagegen das später zu erwähnende Praseodymsuperoxyd, welches sich nicht mit Hilfe von Chlor aus dem Sesquioxyd darstellen läßt, und, wie PICCINI¹ richtig hervorhebt, zur Gruppe der eigentlichen Superoxyde vom Typus des H_2O_2 , BaO_2 u. s. w. gehört.

Um aus dem von MERCK erhaltenen, sehr starke Didymabsorptionsstreifen zeigenden „cerium nitric.“ reines Ceroxyd darzustellen, wurde zunächst das von BÜHRIG² empfohlene kombinierte HOLZMANN-GIBBS'sche Verfahren angewandt, welches in der Abscheidung des Cers als basisches Sulfat und Oxydation des letzteren mit Pb_3O_4 besteht. Als Übelstände dieses Verfahrens erwiesen sich: 1. die große Löslichkeit des Sulfats in dem Waschwasser und die schwere Auswaschbarkeit des dichten Niederschlages — ein Nachtheil der HOLZMANN'schen Methode, 2. die große Löslichkeit des entstehenden Bleisulfats in der starken Salpetersäure — ein Nachteil des GIBBS'schen Verfahrens. Diese Übelstände drücken die Ausbeute an dem übrigens sehr reinen Ceroxyd sehr herab. Es werden aus dem Oxydgemisch, welches annähernd 45 % Cerdioxyd enthielt, nur 50 % der theoretischen Menge an reinem Oxyd gewonnen.

Hierauf wurde eine weitere Menge des genannten Präparates von MERCK nach der AUER VON WELSBACH'schen Methode,³ die, wie erwähnt, von SCHOTTLAENDER genauer studiert worden ist, in Bearbeitung genommen. Diese Methode beruht bekanntlich auf der

¹ *Z. anorg. Chem.* **12**, 169.

² *Journ. pr. Chem.* [2] **12**, 209.

³ *Monatsh. Chem.* **5**, 508.

Abscheidung des Cers als Ceriammoniumnitrat. Die Oxyde wurden in starker Salpetersäure gelöst, wobei eine reichliche Sauerstoffentwicklung stattfand. Die Abscheidung als Ceriammoniumnitrat ist sehr einfach und gelingt am besten, wenn man die stark salpetersaure Lösung soweit eindampft, daß die anfangs dunkelrote Lösung hellgelb wird, während dessen das gewünschte rote Salz in reichlicher Menge sich abscheidet. Diese Methode hat jedoch auch ihre Mängel, nämlich: 1. die schon erwähnte Reduktion beim Lösen des Oxydgemisches in konz. Salpetersäure, wodurch die Ausbeute vermindert wird, und 2. die Unlöslichkeit der Oxyde in Salpetersäure, wenn das Gemisch derselben mehr als ca. 45 % Cerdioxyd enthält. In letzterem Falle müssen die Oxyde mit konz. Schwefelsäure abgeraucht, das Sulfat in Wasser gelöst, mit einer Lösung von Lanthan- oder Didymsalz versetzt, wodurch der Prozentgehalt an Ceroxyd herabgedrückt wird, und schliesslich von neuem bearbeitet werden, was natürlich umständlich und zeitraubend ist.

Vor längerer Zeit hat CLEVE als die beste Methode für die Reindarstellung des Cers die MOSANDER'sche¹ bezeichnet. Nach dieser Methode werden die durch überschüssige Kalilauge gefällten Oxydhydrate mit Chlor behandelt, wobei das Cersesquioxhydhydrat in das Dioxydhydrat — seinem Charakter als Polyoxyd entsprechend — übergeführt wird, während die Oxyde des Lanthans, Praseodyms und Neodyms sich in der bei der Reaktion entstehenden Salzsäure lösen. Um nach dieser Methode allein reines Cersalz zu erhalten ist, ein mehrmaliges Wiederholen des Verfahrens erforderlich, da das Cerdioxydhydrat hartnäckig Lanthan und Didym zurückhält. Daher hat O. N. WITT² die MOSANDER'sche Methode mit der AUER'schen kombiniert, indem er das Cerdioxydhydrat von den letzten Spuren des Lanthans und Didyms durch Auflösen desselben in starker Salpetersäure und Abscheidung als Ammoniumdoppelsalz befreit. In der That liefert diese Methode sehr gute Resultate. Sie eignet sich auch sehr gut für den Fall, wenn man cerfreies Didym- und Lanthansalz erhalten will. Schon nach einmaligem Behandeln mit Chlor erhält man ein Gemisch dieser Salze in Lösung, welches keine Spur Cer enthält. Einen Vorzug vor der AUER'schen, für letzteren Zweck angegebenen Methode besitzt dieses Verfahren auch insofern, als schon beim erstmaligen Behandeln

¹ *Journ. pr. Chem.* 30, 267.

² *Chem. Ind.* (1896) 19.

fast die ganze Menge der genannten Oxyde erhalten wird, und nur geringe Mengen derselben in den Cerniederschlag mitgehen, was bei dem AUER'schen Verfahren erst nach mehrmaligem Wiederholen der Operation erreichbar ist. Der einzige Übelstand bei dieser Methode ist das lästige Arbeiten mit Chlor, zumal ein befriedigendes Resultat nur nach mindestens 15 stündiger Einwirkung des Chlors erreicht wird.

Als ein sehr geeignetes Oxydationsmittel für die Überführung des Cers in die höhere Oxydationsstufe erwies sich das Natrium-superoxyd. Man kann hierbei von jedem beliebigen Oxydulsalz des Cers ausgehen. Die Lösung desselben fällt man bei Zimmertemperatur, indem man langsam und unter stetem Umrühren eine Lösung von Natriumsuperoxyd in Eiswasser zugiebt. Der rotbraune, fast eisenoxydfarbene Niederschlag wird mit heissem Wasser durch Dekantation ausgewaschen und mit der Saugpumpe abgesogen. Das Trocknen desselben geschieht bei 120—130°, wobei die rotbraune Farbe in Hellbraun bis Gelb übergeht. Der getrocknete Niederschlag wird alsdann in kleinen Portionen in starke Salpetersäure gegeben, worin er sich unter Erwärmung löst. Hierbei entwickelt sich ziemlich stark Kohlensäure, welche das Oxydhydrat aus der Luft aufgenommen hatte. Eine Reduktion unter Sauerstoffentwicklung, wie beim AUER'schen Verfahren, konnte hierbei nicht nachgewiesen werden. Es mag dies damit zusammenhängen, daß das Cerdioxydhydrat sich leichter und unter geringerer Wärmeentwicklung in Salpetersäure löst als das wasserfreie Dioxyd und bei dieser niedrigeren Temperatur seinen Sauerstoff nicht abgiebt. Die Abscheidung des Cers geschieht hierauf als Ammoniumdoppelsalz in bekannter Weise. Der Vorteil dieses Verfahrens vor dem AUER VON WELSBACH'schen besteht darin, daß es bei jedem beliebigen Prozentgehalt an Ceroxyd ausführbar ist und vor dem MOSANDER'schen darin, daß das Natriumsuperoxyd ein viel bequemerer und rascher zum Ziele führendes Oxydationsmittel ist als das Chlor.

Im folgenden werden die quantitativen Resultate über die Einwirkung von Natriumsuperoxyd auf die Oxyde der Cergruppe mitgeteilt.

II. Quantitative Versuche.

CLEVE¹ hat durch Fällung mit Ammoniak und Wasserstoff-superoxyd höhere Oxyde der seltenen Erden von bestimmter Zu-

¹ *Bl. Soc. Chim. Paris* [2] 43, 53.

sammensetzung erhalten. Seine Resultate konnten bei Anwendung von Natriumsuperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur nicht bestätigt werden. Es wurden zwar Oxydhydrate von höherem Sauerstoffgehalt, als dem Sesquioxyd entspricht, erhalten, die Menge des Sauerstoffs war aber eine bedeutend geringere als die den CLEVE'schen Superoxyden entsprechende und schwankte mit den Versuchsbedingungen, besonders mit der Temperatur. Zu demselben Ergebnis kommt auch KNORRE¹ bei Anwendung von Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd.

Zunächst wurde reines, nach einem der erwähnten Verfahren dargestelltes Cersalz der Untersuchung unterworfen. Wie schon erwähnt, erhält man beim Füllen mit Natriumsuperoxyd einen braunroten Niederschlag. Die Farbe desselben geht jedoch beim Kochen unter starker Sauerstoffentwicklung allmählich in hellgelb, die Farbe des Cerdioxydhydrats über. Die rotbraune Farbe entspricht also ohne Zweifel einem höheren Oxyd des Cers, vielleicht dem CLEVE'schen CeO_3 , welches jedoch bei höherer Temperatur sehr unbeständig sein muß und bei 100° vollständig in das Dioxyd übergeht. Wie weit die Oxydation mit Natriumsuperoxyd abhängig ist von der Temperatur der Lösung, zeigen folgende Versuche:

Temperatur	15°	gefundene CeO_2 :	0.6646 g	statt	0.6750 g.
„	15°	„	0.6697 g	„	0.6750 g.
„	30°	„	0.3909 g	„	0.3990 g.
„	30°	„	0.3912 g	„	0.3990 g.
„	30°	„	0.3908 g	„	0.3990 g.
„	80°	„	0.3125 g	„	0.3264 g.

Der Gehalt des Niederschlages an CeO_2 wurde mit Ferroammonsalz und Kaliumpermanganat bestimmt. Der Niederschlag darf nicht höher als bei 130° getrocknet werden, da er schon bei 170° fast sein ganzes Hydratwasser verliert und dann nicht mehr in Säuren löslich ist. Die angeführten Resultate zeigen, daß die Oxydation des Sesquioxyds mit Natriumsuperoxyd nicht ganz vollständig ist, was offenbar daher rührt, daß das entstehende höhere Oxyd Sesquioxyd mechanisch mitreißt und durch Einhüllung vor weiterer Oxydation schützt. Glüht man dagegen den erhaltenen Niederschlag stark auf dem Gebläse, so erhält man die theoretische Menge an Dioxyd, was wiederum beweist, daß das beste Oxydationsmittel der freie Sauerstoff bei hoher Temperatur ist. Die Resultate, die man

¹ *Zeitschr. angew. Chem.* 1897, 685 und 717.

auf diese Weise erhält, stimmen genau mit den durch Glühen des Oxalats erhaltenen überein. Das Cerdioxydhydrat löst sich in Salzsäure und Jodkali leicht unter Ausscheidung von Jod, während das wasserfreie Dioxyd dieses nur im zugeschmolzenen Glasrohr beim Erwärmen thut.

Um die Einwirkung von Natriumsuperoxyd auf Lanthan- und Didymsalze quantitativ zu verfolgen, wurde ein cerfreies Gemisch dieser Salze verwandt. Da eine quantitative Trennung, resp. Bestimmung dieser Erden, besonders der Komponenten des Didyms nicht möglich ist, so wurde blofs der Gesamtgehalt der Lösung an Oxyden bestimmt. Die mit Natriumsuperoxyd gefällten Hydroxyde geben beim Erwärmen der Lösung noch stürmischer Sauerstoff ab, als dies beim Cer der Fall war. Bei 120° getrocknet, hatten sie eine bläulichweifse Farbe und hatten viel Kohlensäure aufgenommen, welche sie erst bei starkem Glühen abgaben. Auch den Sauerstoff halten sie ziemlich stark zurück, wie die folgenden Versuche be- weisen:

0.6350 g	Oxyde,	bei 135°	getrocknet,	enthielten noch	0.0096 g O.
0.6350 g	„	„ 230°	„	„	0.0034 g O.
0.6350 g	„	„ 500°	„	„	0.0009 g O.
0.4305 g	„	„ 600—700°	„	„	0.0009 g O.

Es ist hierbei zu bemerken, dafs bei 400° ungefähr die bläuliche Farbe der Oxyde in eine dunkelbraune bis braunschwarze übergeht, die erst bei starkem Glühen im Platintiegel auf dem Gebläse in das charakteristische Grau der wasserfreien Sesquioxyde umschlägt. Die grauen Oxyde enthalten nunmehr keine Spur von Kohlensäure und überschüssigem Sauerstoff. Die braune Farbe gehört ohne Zweifel einem höheren Oxyde an, welches von früheren Chemikern als Didymsuperoxyd bezeichnet wurde, nach AUER VON WELSBACH¹ aber ein höheres Oxyd des Praseodyms (Pr_4O_7) ist. Das Sesquioxyd des letzteren Elementes hat nämlich die Eigenschaft bei ca. 400° eine dunkelbraune Farbe unter Bildung von Sauerstoff anzunehmen, welch letzteren es bei starkem Glühen wieder abgibt. Hierin erweist sich das entstehende höhere Oxyd ähnlich dem Baryumsuperoxyd, und da es ausserdem auch durch Chlor in alkalischer Lösung nicht entsteht, so mufs das Praseodymsuperoxyd

¹ *Monatsh. Chem.* 6, 477.

zu den Superoxyden des H_2O_2 -Typus gezählt werden, worauf schon oben hingewiesen wurde.

Die vollständige Analyse einer mit Natriumsuperoxyd gefällten Probe eines Lanthan- und Didymsalzgemisches, welche, nach dem Fällen bei 230° getrocknet, 0.8318 g wog, ergab:

$\text{CO}_2 = 0.1365 \text{ g}$
 $\text{H}_2\text{O} = 0.0500 \text{ g}$
 $\text{O} = 0.0034 \text{ g}$ (nach Analogie einer anderen Probe).

Im ganzen 0.1899 g, d. h. $0.8318 - 0.1899 = 0.6419 \text{ g}$ statt 0.6350 g der gemischten Oxyde.

Beim Glühen der Oxalate von Lanthan und Didym erhält man nicht das braune Oxyd, sondern es entsteht erst weißes Karbonat, welches bei starkem Glühen in graues Oxyd übergeht. Befeuchtet man aber letzteres mit Salpetersäure, so erhält man bei vorsichtigem Glühen das sauerstoffreichere braune, bei starkem Glühen wiederum das graue Oxyd. Dasselbe gilt von dem Hydroxyde, das durch Fällen mit Alkalien erhalten wird.

Gemische von Cer, Lanthan und Didym. Die Hoffnung, in Gemischen von den drei Erden den Gehalt an Ceroxyd durch Bestimmung des überschüssigen Sauerstoffes nach dem Fällen mit Natriumsuperoxyd zu bestimmen, erwies sich als irrig, da auch das Gemisch von Lanthan- und Didymoxyd, bei 230° getrocknet, noch verhältnismäßig viel Sauerstoff zurückhält. Durch mehrere Versuche erwies es sich, daß bei geringem Prozentgehalt an Cer die Resultate für letzteres zu groß, bei größerem dagegen zu klein ausfielen. Auch spielt die Temperatur, bei welcher die Fällung ausgeführt wird, dabei eine Rolle, indem in der Kälte gefälltes Oxyd mehr Sauerstoff enthält als heiß gefälltes. Es lag nahe, den überschüssigen Sauerstoff der Lanthan- und Didymoxyde durch starkes Glühen zu entfernen und zugleich etwa noch vorhandenes Ceresquioxid zu Dioxid zu oxydieren. Hierbei ergab sich aber die merkwürdige Thatsache, daß die bei ca. 400° auftretende und Praseodymsuperoxyd anzeigende Braunfärbung auch bei der höchsten Weißglut und lange andauerndem Glühen nicht mehr verschwindet, was bei einem Gemisch von nur Lanthan- und Didymerde doch der Fall war. Übereinstimmend hiermit ergab sich auch der Gehalt an Cerdioxyd, nach dem überschüssigen Sauerstoff berechnet, in diesen Fällen als zu groß, wie folgende Versuche zeigen:

0.5680 g	$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Di}_2\text{O}_3$	+ 0.0164 g	CeO_2	gaben	0.0189 g	CeO_2 .
0.5680 g	„	+ 0.0326 g	„	„	0.0335 g	„
0.2840 g	„	+ 0.0818 g	„	„	0.0849 g	„
0.2840 g	„	+ 0.1636 g	„	„	0.1681 g	„

Es ist zu bemerken, dass im Porzellantiegel auch beim heftigsten Glühen die Werte immer grösser ausfallen als beim Glühen im Platintiegel; im letzteren Falle wird das Gewicht bald konstant. Bei geringem Cergehalte hat das stark geglühte Oxydgemisch eine hellere Farbe, und wird dieselbe dunkler mit steigendem Gehalt an Didymoxyd. Es folgt hieraus, dass, wie auch AUER VON WELSBACH schon vermutet, das Cerdioxyd mit dem höherem Oxyd des Praseodyms eine in der Hitze beständige Verbindung bildet, in welcher das sauerstoffreichere Superoxyd vielleicht die Rolle einer Säure spielt. Hiermit stimmt auch die in neuester Zeit von VERNEUIL und WYROUBOFF¹ gemachte Annahme überein, dass das nach allen bisher vorgeschlagenen Methoden dargestellte und für rein gehaltene gelbliche Cerdioxyd noch Spuren einer Verbindung dieses Oxyds mit einer der Komponenten des Didyms enthält.

Beiden Forschern gelang es, vollkommen weisses Cerdioxyd darzustellen. Damit ist auch die Frage nach der Ursache der Braunfärbung eines Gemisches der Oxyde der Ceriterden gelöst. Glüht man nämlich die Oxalate der einzelnen Erden für sich, so erhält man weisse, bezw. graue und gelbliche Oxyde, während ein Gemisch der Oxalate auch in der stärksten Glühhitze ein dunkelbraunes Oxydgemisch liefert, dessen Farbe um so dunkler wird, je mehr man dem Gemisch das Cer entzieht. Die Menge des mit Ferrosalz und Kaliumpermanganat oder mit Salzsäure und Jodkali bestimmbaren Superoxydsauerstoffes ist dabei grösser als dem Cerdioxyd entspricht, was nur auf Kosten des Praseodymsuperoxyds kommen kann. Folgende Probe wurde mit Oxalsäure gefällt und bis zum konstanten Gewicht auf dem Gebläse im Platintiegel geglüht:

0.2152 g $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Di}_2\text{O}_3 + 0.1635$ g CeO_2 ergab 0.1762 g CeO_2 ,

wobei der Superoxydsauerstoff auf Cerdioxyd umgerechnet wurde und natürlich für letzteres ein zu grosses Resultat ergab. Ferner wurde MERCK'sches „Cerium nitric.“, welches 35.54% Oxyd enthielt, mit Oxalsäure gefällt, geglüht und der Sauerstoff auf Cerdioxyd berechnet, wobei folgende Resultate² erhalten wurden:

¹ *Compt. rend.* 124, 1230.

² Da die geglühten Oxyde in kalter Lösung von Ferroammonsalz und Schwefelsäure sich nicht lösten, so musste einige Zeit erwärmt werden. Dass

0.3380 g	Oxyde	enthielten	0.1734 g	CeO ₂ .
0.3380 g	"	"	0.1660 g	"
0.3380 g	"	"	0.1725 g	"

Zwei weitere Proben wurden mit Natriumsuperoxyd heifs gefällt und von diesen die erste bei 175° getrocknet, die zweite stark geglüht:

- 1) 0.3380 g Oxyde enthielten 0.1561 g CeO₂.
- 2) 0.3380 g " " 0.1630 g "

Bei der ersten Probe wäre das Resultat etwas höher ausgefallen, wenn die Fällung in der Kälte ausgeführt worden wäre. Aus den fünf einigermaßen übereinstimmenden Bestimmungen ergibt sich, dafs das Oxyd im Mittel kaum 50% Cerdioxyd enthielt. Man könnte hiergegen einwenden, dafs in dieser Zahl auch das Praseodymsuperoxyd einbegriffen ist. Die Menge des letzteren ist aber sehr gering, wie aus einer oxydimetrischen Bestimmung des Restes der Oxyde, nach vollständiger Entfernung des Cers, hervorging.

Ein MERCK'sches „Cerium. oxydat. purum“, von zimmetbrauner Farbe, enthielt im Mittel 42.5% Cerdioxyd (aus 2 Bestimmungen von 43.03 und 42.05).

Jedenfalls sind die oxydimetrischen Methoden für die Bestimmung des Cers in Gemischen der Ceriterden nur dann zulässig und einigermaßen zuverlässig, wenn letztere nicht sehr grofse Mengen Praseodymoxyd enthalten, was in der Praxis und bei den Naturprodukten auch meist der Fall ist. Eine genaue Methode für die quantitative Bestimmung des Cers in den Ceriterden besitzen wir somit bis jetzt noch nicht.

Aus der vorhergehenden Experimentaluntersuchung ergeben sich folgende Schlüsse:

1. Von allen bis jetzt angewandten Oxydationsmitteln für die Trennung und Reindarstellung des Cers, erweist sich das Natrium-superoxyd als das bequemste. Diese Methode ist in allen Fällen anwendbar und liefert die grösste Ausbeute.

2. Durch starkes Glühen der Oxalate der Ceriterden bei Luftzutritt wird nicht nur das Cer vollständig zu Cerdioxyd oxydiert, sondern es entsteht auch das Superoxyd des Praseodyms, welches die braune Färbung des Oxydgemisches bedingt.

das Ferrosalz dabei keine Oxydation an und für sich erleidet, wurde durch Parallelversuche sichergestellt.

3. Während ein Gemisch von Lanthan- und Didymoxyd, welches bei $400-500^{\circ}$ unter Braunfärbung Sauerstoff aufnimmt, letzteren bei Weißgluth wieder abgibt und dabei eine graue Farbe annimmt, tritt letzteres nicht ein, wenn Cer zugegen ist, was auf eine in der Hitze beständige Verbindung zwischen Ceroxyd und Praseodymsuperoxyd hinweist.

4. Auf Grund der beiden vorhergehenden Thatsachen sind die oxydimetrischen Methoden für die quantitative Bestimmung des Cers in den Ceriterden, wenn die Oxyde an der Luft geglüht wurden, nicht anwendbar und liefern nur dann annähernde Werte, wenn nicht viel Praseodym zugegen ist, welche Bedingung in der Praxis meist erfüllt ist.

Riga, Polytechn. Institut, im September 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Oktober 1898.

Zur Darstellung der Kobaltammoniaksalze.

Von

S. M. JÖRGENSEN.

Nachtrag.

Hexamminchlorid. Wie in dieser Zeitschrift¹ gezeigt, kann das nach meinem Verfahren dargestellte Hexamminchlorid jedenfalls nur schwache Spuren von Aquopentamminchlorid enthalten. Diese Verunreinigung wäre wohl bei der angewandten Darstellungsweise auch nicht zu erwarten. Eher wäre die Gegenwart von geringen Mengen Chloropentamminchlorid zu befürchten, und in der That enthält das Hexamminchlorid fast immer ein wenig von diesem Salz. Ich will daher bemerken, daß diese Verunreinigung durch Umkrystallisation aus Ammoniakwasser, wodurch das Chloropentamminchlorid in basisches Aquopentamminchlorid übergeht, sehr leicht entfernt werden kann. Beispielsweise wurden 50 g Hexamminchlorid, das geringe Mengen Chloropentamminchlorid hielt, aus möglichst wenig, heißem 5%igen Ammoniakwasser umkrystallisiert. Die Mutterlaugen wurden jedesmal unter Zusatz von Ammoniak bis zur Krystallhaut eingedampft. So wurden 4 Produkte von bezw. 22, 13, 6 und 2 g, zusammen 43 g, Chlorid erhalten, welche sich sämtlich in kalt bereiteter Lösung in 3%igem Ammoniak bei der in der Hauptabhandlung beschriebenen Probe mit Ammoniumoxalat vollständig frei von Aquopentamminchlorid zeigten, und in dieser Gestalt mußte alles ursprünglich vorhandene Chloropentamminchlorid sich jetzt vorfinden. Aus der letzten Mutterlauge wurden noch nach Zusatz von Ammoniak 4.5 g Hexamminoxalat (3.7 g Chlorid entsprechend) gewonnen, und bei Neutralisation des Filtrats mit Oxalsäure 0.5 g Aquopentamminoxalat erhalten. Obwohl bei der Umkrystallisation sich

¹ Z. anorg. Chem. 17, 457.

immer ein wenig Salz zersetzt, wurden somit aus den 50 g unreinen Hexamminchlorids 46.7 g reines zurückgewonnen.

Chloropentamminchlorid. Während somit sicherlich alles Hexamminchlorid, welches nicht nach obigem Verfahren gereinigt wurde, Chloropentamminchlorid hält, enthält umgekehrt alles im Handel vorkommende und auch das nach S. P. L. SÖRENSEN¹ dargestellte Chloropentamminchlorid Hexamminchlorid in geringer Menge. Darüber und über ein einfaches Verfahren, das Chloropentamminchlorid von dieser Beimischung zu reinigen, teilt mir Herr SÖRENSEN folgendes mit:

„Beim Ausarbeiten meines Verfahrens zur Darstellung von Chloropentamminchlorid hatte ich mir das Ziel gesteckt, ein reines und namentlich nickel- und eisenfreies Kobaltsalz darzustellen. Unter den zu diesem Zweck besonders geeigneten Kobaltidammoniaksalzen zog ich, der Ausbeute wegen, das sehr schwer lösliche Chloropentamminchlorid vor, und das Verfahren wurde so gewählt, daß die möglichst große Menge des vorhandenen Kobalts sich in Gestalt von diesem Salze ausschied. Es bilden sich jedoch immer zugleich mit dem Hauptprodukt kleine Mengen von Hexamminchlorid, welche bei dem erwähnten Verfahren nicht entfernt werden und nicht entfernt werden dürfen, weil eine solche Reinigung einen Verlust an Kobalt bedeuten würde.

Zur Darstellung hexamminfreien Chloropentamminchlorids reicht einfache Umkrystallisation des Rohprodukts aus salzsaurem Wasser nicht aus; auch nach wiederholter Umkrystallisation kann man durch die unten beschriebene Probe leicht Hexamminchlorid in dem Chloropentamminchlorid nachweisen.

Rein oder jedenfalls mit einem äußerst geringen Gehalt an Hexamminchlorid kann das Chloropentamminchlorid aus dem nach oben genanntem Verfahren dargestellten rohen Salz auf folgende Weise erhalten werden.

Man löst 20 g rohes Salz auf die von JÖRGENSEN² angegebene Weise in 250 ccm 2% igem Ammoniakwasser, versetzt das Filtrat mit 100 ccm einer 4% igen Lösung von Natriumpyrophosphat und dann mit 700 ccm konz. Ammoniakflüssigkeit. Nach gutem Umrühren und zweitägigem Stehenlassen wird vom abgeschiedenen Natriumhexamminpyrophosphat filtriert, und das Aquopentamminsalz

¹ *Z. anorg. Chem.* 5, 369.

² Ebendasselbst 17, 460.

im Filtrat durch Übersättigen mit starker Salzsäure und einstündiges Erwärmen im Wasserbade in Chloropentamminchlorid umgebildet. Nach vollständigem Erkalten wird das abgeschiedene Salz mit halbkonz. Salzsäure salmiakfrei und mit Weingeist säurefrei gewaschen. Ausbeute etwa 18 g.

Die Prüfung des Chloropentamminchlorids auf Hexamminchlorid wird in folgender Weise ausgeführt: 0.2 g des vorliegenden Salzes wurden im Probierrohr mit 10 ccm $\frac{1}{4}$ iger Salzsäure zum Sieden erhitzt. Hierbei löst sich fast alles unter teilweisem Übergang in Aquopentamminchlorid. Nach vollständigem Erkalten, worauf sich das Chloropentamminchlorid größtenteils wieder abscheidet, wird filtriert, das Filtrat mit 5 ccm 4 iger Natriumpyrophosphatlösung und, ohne Rücksicht auf den dadurch hervorgebrachten Niederschlag, mit 5 ccm konz. Ammoniakflüssigkeit versetzt. Beim Umrühren löst sich das Natrium-Aquopentammin-Pyrophosphat, während vorhandenes, entsprechend zusammengesetztes Hexamminsalz sich, je nach der Menge derselben, nach kürzerer oder längerer Zeit abscheidet.

Bei dieser Probe ergab das wie oben gereinigte Chloropentamminchlorid eine Lösung, welche auch nach 24 Stunden vollständig klar blieb.

Dagegen erzeugte dasselbe Chloropentamminchlorid nach Beimischung von

0.2 %	Hexamminchlorid	Niederschlag nach 7 Stunden,
0.5 „	„	„ „ $1\frac{1}{4}$ Stunde,
1.0 „	„	„ „ $\frac{1}{2}$ „
2.0 „	„	„ 2 Minuten,
5.0 „	„	sogleich.“

Kopenhagen, Laboratorium der polytechn. Lehranstalt, 30. Sept. 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Oktober 1898.

Über Gleichgewichtserscheinungen bei Fällungsreaktionen.

Von

F. W. KÜSTER.

I. Mitteilung.

Sehr häufig findet man Niederschläge unlöslicher, resp. schwerlöslicher Substanzen, welche aus Salzlösungen ausgefällt worden sind, durch andere Stoffe verunreinigt, die für sich allein unter den herrschenden Bedingungen in Lösung geblieben sein würden. Dem Analytiker wird bekanntlich durch diese Erscheinung das Arbeiten oft recht erschwert, und er muß deshalb sowohl bei qualitativen, noch mehr aber bei quantitativen Arbeiten auf Umwegen zum Ziel zu gelangen suchen, wodurch einmal Zeit verloren geht, andererseits aber auch durch Vermehrung der Operationen die Genauigkeit der Resultate Einbuße erleidet.

Unsere Wissenschaft hat sich bislang damit begnügt, das Vorhandensein solcher Komplikationen zu konstatieren und die Bedingungen ausfindig zu machen, bei deren Einhaltung diese Komplikationen entweder nicht eintreten, oder aber unschädlich gemacht werden. Man hat weder versucht, das Wesen der „verunreinigten“ Niederschläge näher zu ergründen, noch ist man bemüht gewesen, die quantitativen Gesetze aufzufinden, welche die Phänomene beherrschen. Und doch verspricht die Durchforschung dieses gewaltigen, noch kaum betretenen Gebietes reiche Ausbeute, wertvoll für den praktischen Analytiker und — was mir noch wichtiger erscheint — wertvoll für den noch kaum in Angriff genommenen theoretischen Ausbau der analytischen Chemie. Die „physikalische“ Chemie, oder, wie man mit OSTWALD besser sagt, die allgemeine Chemie hat in dem letzten Jahrzehnte so gewaltige Fortschritte gemacht, daß es auch für den Spezialisten nicht leicht ist, überall festen Boden unter den Füßen zu behalten. Die in rascher Folge

erscheinenden Auflagen der die allgemeine Theorie behandelnden Lehrbücher (OSTWALD, NERNST) ähneln sich nach Inhalt und Darstellung so wenig, daß man glaubt, gänzlich neue Bücher vor sich zu haben. Wie anders ist das in der analytischen Chemie! Vor einigen Tagen ging mir der erste Band des quantitativen FRESSENIUS in — wie ich wähnte — neuer Auflage zu. Voll Erwartung öffnete ich dieses in seiner Art treffliche und bislang unerreichte, geschweige denn übertroffene Buch — und vor mir lag ein seiten- und wortgetreuer Abdruck der vor 23 Jahren erschienenen sechsten Auflage des Werkes! Das aber ist charakteristisch für diesen Teil unserer Wissenschaft. Es ist ein neuer Beleg für die aller Orten zu Tage tretende Thatsache, daß die allgemeine Chemie einerseits und die anorganische und analytische Chemie andererseits noch nicht die Fühlung genommen haben, die im beiderseitigen Interesse nützlich und notwendig ist. Die befruchtenden Ideen der jüngeren Schwesterwissenschaft haben noch keinen günstigen Boden gefunden, ihr unvergleichlicher Siegeszug hat hier noch kaum Vorteile gebracht. Hier Wandel zu schaffen, die Resultate der allgemeinen Chemie für die anorganische und im besonderen für die analytische Chemie auszunutzen, ist gewiß eine schöne und nützliche Aufgabe, kaum minder schön, als sich an dem Ausbau der allgemeinen Chemie selbst zu beteiligen — und daß diese Aufgabe auch eine dankbare ist, das zeigt zur Genüge das grundlegende, von den Analytikern immer noch in kaum zu verstehender Weise unbeachtet gebliebene Buch OSTWALD's über „die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie“.

Gerade für die Erforschung der durch „Niederreißen“ mitgelöst gewesener Substanzen verunreinigten Niederschläge — die metallischen mit einbegriffen — bietet uns die allgemeine Chemie, einschließlic der Elektrochemie, so viele Hilfsmittel, daß man jetzt wohl mit guter Aussicht auf Erfolg an die nähere, systematische Untersuchung derartiger Niederschläge und Abscheidungen herangehen kann. Ich habe denn auch mit einigen Mitarbeitern derartige Aufgaben in Angriff genommen, und indem ich nachstehend den ersten Teil einer von mir selbst ausgeführten Untersuchung über die fraktionierte Fällung gemischter Chlor- und Bromkaliumlösungen durch Silbernitrat veröffentliche, hoffe ich bald weitere, von meinen Mitarbeitern gewonnene Resultate folgen lassen zu können.

Über die fraktionierte Fällung gemischter Chlor- und Bromkaliumlösungen durch Silbernitrat.

Schon vor langen Jahren hat FEHLING¹ zum Zwecke der quantitativen Analyse gemischter Halogensalze Versuche über die fraktionierte Fällung gemischter Chloride und Bromide durch Silbernitrat angestellt. Nach der damals herrschenden elektrochemischen Theorie mußte man mit HEINR. ROSE² erwarten, daß bei der in Frage stehenden Operation die ersten Niederschläge aus reinem Chlorsilber bestehen würden, während das gesamte Brom in den letzten Fällungen zu suchen sei; denn die „Verwandtschaft“ des Chlors zum Silber galt ja doch als bedeutend grösser, als die des Broms. FEHLING fand nun bei seinen diesbezüglichen Versuchen, daß die Fällung in Wahrheit gerade umgekehrt verlief, und er suchte den Grund hierfür „in der grösseren Unlöslichkeit des Bromsilbers gegenüber dem Chlorsilber in einer Kochsalzlösung“. Durch weitere, sorgfältige Versuche stellte FEHLING auch fest, daß schon gleich zu Anfang der Fällung nicht etwa reines Bromsilber erhalten wird, sondern daß der Niederschlag bereits Chlorsilber enthält, ehe alles Brom ausgefällt ist. Er ermittelte weiterhin auch, wie viel des überhaupt vorhandenen Halogens man ausfällen müsse, um (praktisch) alles Brom im Niederschlage zu haben.

Die Versuche FEHLING's lehren nun zwar, wie man bei der Analyse gemischter Chloride und Bromide durch fraktionierte Fällung mit Silbernitrat zu verfahren hat, sie lehren jedoch nichts über das Wesen der entstehenden gemischten Niederschläge, noch lassen sie ein möglicherweise vorhandenes zahlenmässiges Gesetz erkennen, das die Zusammensetzung des Niederschlages und der rückständigen Lösung mit einander in Zusammenhang bringt. Bei dem damaligen Stande unserer Wissenschaft war es ja in der That auch noch nicht möglich, die Fragen zu stellen und zu beantworten, die sich uns jetzt unwillkürlich aufdrängen.

Zunächst reden wir von der Thatsache, daß bei fraktionierter Fällung gemischter Lösungen von Chloriden und Bromiden durch Silbernitrat die ersten Niederschläge aus Bromsilber bestehen, das durch „mitgerissenes“ Chlorsilber mehr oder weniger stark „verunreinigt“ ist, während noch grössere oder kleinere Mengen von Bromiden in Lösung bleiben. Dieses Mitausfallen des Chlorsilbers

¹ *Journ. pr. Chem.* 45, 269.

² *Handbuch der anal. Chem.* (1838) 2, 574.

könnte nun auf sehr verschiedene Umstände zurückgeführt werden, wonach die Niederschläge als mehr oder weniger verschiedene Systeme aufzufassen wären:

1. der Niederschlag könnte ein mechanisches Gemenge von Chlorsilber und Bromsilber sein (Analogie: Gemisch von Chlorkalium und Chlornatrium in für beide Salze gesättigter Lösung);

2. es könnte sich um ein schwer lösliches „Doppelsalz“ handeln (Analogie: Kaliumsulfat-Aluminiumsulfat);

3. das Chlorsilber könnte vom Bromsilber mechanisch eingehüllt und mit niedergerissen sein, wodurch es der Umsetzung mit den noch gelösten Bromiden entzogen worden wäre (Analogie: Ferrisulfat und Baryumsulfat (?);¹

4. das Chlorsilber könnte vom Bromsilber durch Adsorption festgehalten werden (Analogie: viele Stoffe durch Tierkohle);

5. Chlor- und Bromsilber könnten als isomorphe Mischung ausfallen;

6. es könnte sich schliesslich um eine „feste Lösung“ von Chlorsilber und Bromsilber handeln.²

Um zwischen diesen Möglichkeiten zu entscheiden, ging ich folgendermassen vor:

Gemischte, mit Salpetersäure gleich stark angesäuerte Lösungen von Chlorkalium und Bromkalium, welche diese beiden Salze in wechselnden Mengen enthielten, wurden mit gleichbleibenden Mengen Silbernitratlösung gefällt und dann in Bezug auf die Zusammensetzung des Niederschlages und der rückbleibenden Lösung untersucht. Die Mengenverhältnisse waren so bemessen, dass nach erfolgter Fällung die Lösung in Bezug auf die Summe von Chlorkalium und Bromkalium normal war, während ihr Volum 1000 ccm betrug.

Wie aus dem folgenden zu ersehen sein wird, werden die erhaltenen Resultate ausserordentlich stark schon durch kleine Ver-

¹ Eine Untersuchung hierüber hat einer meiner Mitarbeiter in Angriff genommen.

² Ich bin mehrfach deswegen angegriffen worden, weil ich schon vor einigen Jahren ausgesprochen habe, man müsse — abweichend von VAN'T HOFF u. a. — die isomorphen Mischungen von den festen Lösungen trennen. Die unlängst erschienenen ausführlichen Darlegungen BODLÄNDER's über den Gegenstand („Über feste Lösungen“, *Neues Jahrb. d. Mineral.* [Beilage] 12, 52—114) zeigen, dass ich mit dieser Auffassung nicht mehr allein stehe, und dass sie wohl begründet war. Ich gedenke demnächst hierauf näher zurückzukommen.

unreinigungen der verwendeten Chemikalien und durch kleine Ungenauigkeiten der Analysenmethoden beeinflusst. Zur Beurteilung der Resultate ist es deshalb durchaus erforderlich, über diese Punkte nähere Angaben zu machen.

Das zur Anwendung gelangte Chlorkalium war als „rein“ von KAHLBAUM bezogen. Eine qualitative Prüfung desselben liefs als Verunreinigung nur etwas Wasser erkennen, die quantitative Analyse ergab jedoch eine weitere Verunreinigung, und zwar wurde dieselbe als Bromkalium erkannt. Als nämlich 75 g des Salzes in mit Salpetersäure angesäuertem Wasser zu 900 ccm gelöst und mit 100 ccm $\frac{1}{10}$ -normal Silberlösung¹ gefällt wurden, verloren 1.35205 g des getrockneten, nach zweistündigem Rühren abfiltrierten Niederschlages beim Erhitzen im Chlorstrome 0.01375 g. Der Niederschlag enthielt hiernach 4.3 % Bromsilber. Hieraufhin wurden auch noch andere, im Institute vorhandene, z. T. schon vor Jahren, meist von KAHLBAUM bezogene Chlorkalium-Präparate in derselben Weise analysiert und alle enthielten Bromkalium, und zwar durchschnittlich $\frac{2}{3}$ Äquivalente Bromkalium auf 1000 Äquivalente Chlorkalium. Ich mache auf diese Thatsache noch ganz besonders aufmerksam, denn diese an sich minimale Verunreinigung mufs überall da geradezu verhängnisvoll werden, wo kleine Halogensilbermengen mit grossen Mengen der Chlorkaliumlösungen in Berührung stehen, wie es z. B. der Fall ist, wenn Chlorsilberelektroden in Chlorkaliumlösung formiert werden, oder längere Zeit in dieser Lösung stehen; denn dann reichert sich, wie das obige Beispiel zeigt und wie wir noch ausführlich sehen werden, das Brom verhältnismäfsig ganz ausserordentlich in dem Niederschlage an. Mir selbst hat diese kleine Verunreinigung, die ich anfangs ganz übersehen hatte, eine ganze, mühevollen Versuchsreihe verdorben, und erst die theoretisch unmöglichen Resultate dieser Reihe führten mich auf die Spur der Verunreinigung.

Es ist leicht, das Brom zu entfernen, und so das Chlorkalium ganz rein zu erhalten. Man leitet durch die in der Hitze fast gesättigte, mit Salzsäure angesäuerte Lösung eine Stunde lang einen Chlorstrom und dampft dann ein, bis das meiste auskrystallisiert ist. Das bei 120° scharf getrocknete Salz giebt bei der Analyse absolut richtige Zahlen; denn 1.3496 g des wie oben aus 75 g des Salzes gewonnenen Halogensilberniederschlages gaben im Chlorstrom

¹ Das ist $\frac{1}{100}$ der zur vollständigen Fällung erforderlichen Menge.

erhitzt 1.3495 g Chlorsilber, und aus dem belanglosen Gewichtsverlust von 0.0001 g würden sich nur 0,03 % Bromsilber berechnen.

Gerade so wenig wie das Chlorkalium erwies sich das KAHLBAUM'sche Bromkalium bei der quantitativen Analyse als ganz rein, denn die zu verschiedenen Zeiten bezogenen Präparate enthielten immer gegen ein Prozent Chlorkalium. Ein von KAHLBAUM eigens für mich hergestelltes Präparat jedoch erwies sich als absolut rein¹ und dieses wurde für die folgenden Versuche verwandt.

Das in der geschilderten Weise gereinigte Chlorkalium wurde zur Herstellung einer zweifach normalen Lösung verwendet, aus dem Bromkalium wurden normale, 0.1 normale und 0.01 normale Lösungen bereitet, und außerdem gelangte 0.1 normales Silbernitrat und eine Salpetersäure vom Volumgewicht 1.13 zur Anwendung. Aus diesen Lösungen wurden die folgenden Gemische hergestellt:

Tabelle I.

Nr.	KBr	² norm. KCl	HNO ₃	H ₂ O	AgNO ₃	Milli-Mole	
	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	KBr	KCl
1	10	505	10	375	100	0.1	1010
2	20	505	10	365	100	0.2	1010
3	30	505	10	355	100	0.3	1010
4	50	505	10	335	100	0.5	1010
5	70	505	10	315	100	0.7	1010
6	100	505	10	285	100	1	1010
7	20	505	10	365	100	2	1010
8	30	505	10	355	100	3	1010
9	50	500	10	340	100	5	1000
10	70	500	10	320	100	7	1000
11	100	500	10	290	100	10	1000
12	20	495	10	375	100	20	990
13	30	490	10	370	100	30	980
14	50	480	10	360	100	50	960
15	100	455	10	335	100	100	910
16	200	405	10	285	100	200	810
17	400	305	10	185	100	400	610

Wie aus den Zahlen der Tabelle hervorgeht, enthielt also die Lösung vor Zusatz des Silbernitrates in 900 ccm immer sehr nahe

¹ Siehe meine diesbezügliche Mitteilung *Z. anorg. Chem.* 18, 77—82.

1010 Milli-Mole Bromkalium + Chlorkalium. Liefs man dann unter starkem, von einem Heißluftmotor bewegtem Rühren aus der Pipette in dünnem Strahle die 100 ccm $\frac{1}{10}$ norm. Silbernitrat einfließen, so entstand zunächst eine milchige Trübung, die sich bald zu feinen Flocken zusammenballte. Da so 10 Milli-Mole Halogensilber ausfielen, so enthielten die Lösungen schliesslich in den nun vorhandenen 1000 ccm noch 1000 Milli-Mole Halogenkalium; sie waren also normal.

Es war nun zu untersuchen, welche Zusammensetzung der Niederschlag hatte, daraus ergab sich dann weiter die Zusammensetzung der rückbleibenden Lösung.

Schon der Augenschein lehrte, daß der Niederschlag — namentlich in den von bromärmeren Lösungen — nach einiger Zeit nicht mehr derselbe war, als welcher er anfangs ausfiel; denn anfangs war er schneeweiss, sehr bald aber wurde er — er war natürlich dauernd gegen das Tageslicht geschützt — mehr oder weniger gelb. Bei dem namentlich in den ersten Lösungen so außerordentlich stark überwiegenden Chlorkalium fiel eben zunächst ganz überwiegend Chlorsilber aus, das sich allmählich mehr oder weniger weitgehend in gelbes Bromsilber umsetzte, eine Annahme, die durch einige, verschieden lange Zeit nach der Fällung ausgeführte quantitative Analysen ihre volle Bestätigung fand.

Es mußte nun zunächst untersucht werden, ob diese Umsetzung des suspendierten Chlorsilbers mit dem gelösten Bromkalium einem Gleichgewicht zustrebt, und wann dieses Gleichgewicht erreicht ist; denn die Niederschläge durften natürlich erst untersucht werden, wenn das erwartete Gleichgewicht mit Sicherheit erreicht war. Zu dem Zwecke wurden die folgenden Versuche angestellt:

Versuch 18: Zu einer Mischung von 50 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. KBr + 500 ccm 2-norm. KCl + 10 ccm HNO_3 + 430 ccm Wasser wurden 10 ccm norm. AgNO_3 gegeben, und der Niederschlag nach $\frac{1}{2}$ -stundenlangem Rühren abfiltriert; er enthielt 46.11 % AgBr.

Versuch 19: ebenso, aber erst nach 10 Stunden abfiltriert: 46.90 % Ag Br.

Die Differenz $46.90 - 46.11 = 0.79\%$ ist weit größer als die Unsicherheit der Analyse,¹ folglich war das Gleichgewicht nach $\frac{1}{2}$ Stunden noch nicht erreicht gewesen. Da die Änderung von $\frac{1}{2}$ Stunde bis 10 Stunden jedoch nur noch klein ist, so kann man

¹ Vergl. weiter unten.

nach allgemein gültigen, bekannten Regeln¹ schliessen, daß das Gleichgewicht nach 10 Stunden erreicht war.

Versuch 20: bestätigt diesen Schluss. Es wurde nämlich aus obiger Mischung zunächst das Chlorkalium fortgelassen, so daß zuerst reines Bromsilber ausfiel. Dann wurde erst das Chlorkalium zugegeben und nach 10 Stunden filtriert. Die Analyse ergab 46.78 % Bromsilber im Niederschlage, also innerhalb der Versuchsfehler dasselbe Resultat, wie Nr. 19. Die Rückverwandlung des Bromsilbers in das Halogensilbergemisch hatte also nach 10 Stunden zum selben Resultate geführt, wie die gleichzeitige Fällung der Halogene. Die erhaltenen Resultate ließen erwarten, daß das Gleichgewicht schon in weit kürzerer Zeit als 10 Stunden erreicht sein würde, zumal wenn noch eine kleine Änderung vorgenommen würde. Die soeben besprochenen drei Versuche waren, wie angegeben, mit normaler Silbernitratlösung ausgeführt. Hierbei schied sich das Halogensilber sofort in dicken, käsigen Flocken, also in relativ kompakter Form aus, was für die nachträgliche Umsetzung natürlich wenig vorteilhaft ist. Es wurden deshalb noch zwei Versuche mit $\frac{1}{10}$ -norm. Silbernitrat ausgeführt, wobei zunächst nur eine milchige Trübung auftritt, die sich dann zu kleinen Flöckchen verdichtet, also Bedingungen, welche für eine nachträgliche Umsetzung sichtlich viel vorteilhafter sind.

Versuch 21: 50 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. KBr + 10 ccm HNO_3 + 40 ccm H_2O gefällt mit 100 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 , dazu 200 ccm 2-norm. KCl.

Versuch 22: 200 ccm 2-norm. KCl + 10 ccm HNO_3 ; 40 ccm H_2O gefällt mit 100 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 ; dazu 50 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. KBr.

Die Versuche unterscheiden sich also nur dadurch, daß bei Nr. 21 zuerst reines Bromsilber ausgefällt wurde, bei Nr. 22 aber reines Chlorsilber, und doch waren die Niederschläge schon nach einer Stunde identisch, denn nach dieser Zeit analysiert gab Nr. 21: 52.51 und Nr. 22: 52, 58 % AgBr. Es handelt sich hier also um wirkliche Gleichgewichtszustände, die schon nach kurzer Zeit von den verschiedenen Enden her erreichbar sind.

Nachdem diese Frage erledigt war, mußte ein etwaiger Einfluß der Temperatur auf das Gleichgewicht untersucht werden, da sich hieraus die Notwendigkeit ergeben konnte, bei konstanter Temperatur zu arbeiten. Die folgenden 3 Versuche bestanden deshalb darin, daß Mischungen von je 70 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. KBr + 500 ccm

¹ OSTWALD, „Grundriss“, S. 294.

2-norm. $\text{KCl} + 10 \text{ ccm } \text{HNO}_3 + 320 \text{ ccm } \text{H}_2\text{O}$ mit je 100 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 gefällt wurden, und zwar erfolgte die Fällung bei

Versuch Nr. 23: bei 1° ;

Versuch Nr. 24: bei 18° ;

Versuch Nr. 25: bei $37\frac{1}{2}^\circ$.

Nachdem noch 2 Stunden lang bei diesen Temperaturen gerührt worden war, wurden die Niederschläge abfiltriert und analysiert. Es ergab Nr. 23: 68.94% AgBr ; Nr. 24: 62.72% AgBr und Nr. 25: 55.31% AgBr . Die Temperatur hat demnach einen ziemlich beträchtlichen Einfluß auf die Zusammensetzung des Niederschlages ausgeübt, für das Intervall von 1° bis 18° war die Änderung pro Grad 0.366% AgBr , für 18° bis $37\frac{1}{2}^\circ$ 0.380% , im Mittel also pro Grad 0.373% oder etwa 0.5% des überhaupt im Niederschlage vorhandenen Bromsilbers. Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit, bei der Ausführung der Versuche auf genügende Konstanz der Temperatur zu achten. Weiter ist aus dem Resultat die Lehre zu ziehen, daß man bei möglichst niedriger Temperatur arbeiten muß, möglichst unter Eiskühlung, wenn es sich darum handelt, kleinere Menge Brom in einer Chloridlösung durch fraktionierte Fällung mit Silbernitrat zu bestimmen. Die bei $19 \pm 1^\circ$ ausgeführten Versuche gaben die folgenden Resultate:

(Siehe Tabelle II auf S. 90.)

Zu dieser Tabelle ist zunächst zu bemerken, daß die vier nicht mit fortlaufender Nummer versehenen Versuche einer anderen, früheren Versuchsreihe entstammen, für welche das oben erwähnte, mit etwas Bromkalium verunreinigte Chlorkalium zur Anwendung gelangte. Diese Versuche sind deshalb für diese Verunreinigung korrigiert worden, also nicht ganz so sicher, wie man sieht, ordnen sie sich aber doch ganz gut der Reihe der späteren, korrekten Versuche ein, was auch für die weiterhin, durch Rechnung noch zu erhaltenden Resultate zutrifft. Beide Reihen bestätigen und ergänzen sich demnach in glücklichster Weise. Weiter ist zu bemerken, daß bei den Versuchen Nr. 1 bis 12 je 2 bis $2\frac{1}{2}$ Stunden lang gerührt wurde, ehe die Niederschläge abfiltriert wurden, bei den Versuchen Nr. 13 bis 17 aber je 7 Stunden lang.

Während die Einzelheiten bezüglich der Analysen, auf welcher sich die in der Tabelle mitgeteilten Zahlen stützen, einer bald folgenden Mitteilung vorbehalten bleiben, muß hier doch kurz angegeben werden, in welchem Zusammenhange die Zahlen der einzelnen Reihen unter einander stehen.

Tabelle II.

Nr.	Im Niederschlage Milli-Mole		In der Lösung Milli-Mole	
	AgBr	AgCl	KBr	KCl
1	0.064	9.84	0.036	1000
2	0.131	9.77	0.069	1000
3	0.207	9.70	0.093	1000
4	0.349	9.55	0.151	1000
5	0.503	9.40	0.197	1001
6	0.726	9.18	0.274	1001
—	1.18	8.71	0.48	1001
7	1.44	8.47	0.56	1002
8	2.14	7.77	0.86	1002
—	3.25	6.64	1.41	1003
9	3.49	6.41	1.51	994
10	4.74	5.17	2.26	995
—	5.59	4.30	3.07	996
11	6.29	3.61	3.71	996
—	7.84	2.06	7.82	998
12	8.60	1.31	11.40	989
13	9.17	0.736	20.83	979
14	9.52	0.382	40.48	960
15	9.75	0.154	90.25	910
16	9.83	0.072	190.2	810
17	9.87	0.032	390.1	610

Die Fällungen wurden stets mit 100 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Silbernitratlösung ausgeführt. Wegen der Löslichkeit des Halogensilbers in der Halogenkaliumlösung fielen nun jedoch nicht genau 10 Milli-Mole Halogensilber aus, sondern weniger. Bei Versuch Nr. 1 wog das Halogensilber, in Chlorsilber verwandelt, 1.4213 g; bei Versuch Nr. 2: 1.4187 g; bei Nr. 3: 1.4195 g und bei Nr. 4: 1.4207 g, im Mittel 1.4200 g, das sind 9.903 Milli-Mole. Diese Zahl kehrt als Summe AgBr+AgCl in jeder Versuchsreihe wieder, so daß es genügte, das Verhältnis AgBr:AgCl durch Behandlung eines aliquoten Teiles des Niederschlages mit Chlor zu bestimmen. Hierdurch wird die nicht geringe Mühe der Analysen augenscheinlich sehr verringert. So waren denn aus der Summe AgBr+AgCl = 9.903 und aus dem Verhältnis AgBr:AgCl die Zahlen für das Bromsilber und für das Chlorsilber ermittelt, die außerdem gesuchten Zahlen für das in Lösung gebliebene Bromkalium und Chlorkalium sind dann einfach dadurch zu erhalten, daß man von den

eingemessenen Mengen Chlorid und Bromid die ausgefällten in Abzug bringt.

Aus den Zahlen der Tabelle II ergibt sich nun sofort und ohne jede Rechnung ein sehr wichtiges Resultat. Weiter oben war als erste Möglichkeit die aufgeführt, daß der aus einer gemischten Chlor-Brom-Kaliumlösung durch Silbernitrat ausfallende Niederschlag ein mechanisches Gemenge von Chlor- und Bromsilber ist. Die beiden ersten Spalten der Tabelle II zeigen nun, daß alle Niederschläge neben Chlorsilber auch Bromsilber enthalten. Aus der 4. Spalte ist weiter zu entnehmen, daß die mit den verschiedenen Niederschlägen im Gleichgewicht stehenden Lösungen etwa bis zu Nr. 12 in Bezug auf die Konzentration des Chlorkaliums gleich sind, sie müssten demnach nach der Phasenregel auch in Bezug auf das gelöste Bromkalium unverändert sein, da mechanische Gemenge von Bromsilber und Chlorsilber unabhängig vom Mischungsverhältnis als (feste) Körper von konstantem Wirkungswert konstante Zusammensetzung mit ihnen im Gleichgewicht stehender Phasen bedingen.¹ Im krassesten Widerspruch zu dieser Forderung zeigt nun aber die 3. Spalte, daß die Konzentration des Bromkaliums vom 1. bis zum 12. Versuche um etwa das 200fache zunimmt, es ist also gänzlich ausgeschlossen, daß die gemischten Halogensilberniederschläge ein mechanisches Gemenge sind. Bromsilber und Chlorsilber mischen sich vielmehr vollständig in allen Verhältnissen derart, daß jede Mischung als einheitliche Phase wirkt. Ich glaube diese Thatsache noch ganz besonders betonen zu sollen, da Herr K. SPECKETER in seiner mir freundlichst übersandten² Dissertation³ auf S. 46 zu dem genau entgegengesetzten Schlusse kommt, „daß sich die isomorphen Mischungen überhaupt nicht bilden, oder nur in geringem Grade.“

Fassen wir nun die Zusammensetzung der Niederschläge näher ins Auge, so finden wir alle denkbaren Verhältnisse, indem ein regelmässiger, ganz allmählicher Übergang von fast reinem Chlorsilber zu fast reinem Bromsilber stattfindet, während sich parallel auch in der Lösung das Verhältnis von Bromkalium zu Chlorkalium zu Gunsten des ersteren verschiebt. Die beiden ersten Spalten der Tabelle III lassen diese Beziehungen bequem übersehen:

¹ Vergl. noch weiter unten.

² Am 20. Oktober 1898 (also nach Abschluß vorliegender Abhandlung).

³ Über eine quantitative elektrolytische Trennungsmethode der Halogene Chlor, Brom und Jod.

Tabelle III.

Nr.	1. $\frac{\text{AgBr}}{\text{AgCl}}$	2. $\frac{\text{KBr}}{\text{KCl}}$	3. $\frac{\text{AgBr}}{\text{AgCl}} : \frac{\text{KBr}}{\text{KCl}}$	4. $\frac{\text{AgBr}}{\text{KBr}}$
1	0.0065	0.000036	184	1.81
2	0.0134	0.000069	194	1.90
3	0.0213	0.000093	228	2.20
4	0.0365	0.000151	241	2.32
5	0.0535	0.000197	271	2.55
6	0.0791	0.000274	289	2.65
—	0.136	0.000475	286	2.49
7	0.170	0.000563	301	2.55
8	0.275	0.000861	320	2.48
—	0.489	0.00141	348	2.30
9	0.545	0.00152	360	2.31
10	0.917	0.00228	403	2.10
—	1.30	0.00308	423	1.83
11	1.74	0.00372	469	1.70
—	3.81	0.00784	487	1.00
12	6.58	0.0115	570	0.75
13	12.45	0.0213	585	—
14	24.9	0.0422	591	—
15	63.3	0.0992	638	—
16	136.6	0.2248	581	—
17	308.5	0.6395	482	—

Während also das Verhältnis $\text{AgBr}:\text{AgCl}$ im Niederschlage von 0.0065 auf 308.5, das heisst auf den 47000fachen Betrag anwächst, wächst das Verhältnis $\text{KBr}:\text{KCl}$ in der Lösung von 0.000036 auf 0.6395, das heisst auf den 18000fachen Betrag, also nur etwa $\frac{1}{3}$ so stark. Das Verhältnis der Quotienten $\frac{\text{AgBr}}{\text{AgCl}} : \frac{\text{KBr}}{\text{KCl}}$ läßt die Spalte 3 der Tabelle III leicht übersehen: das Verhältnis wird in ganz regelmässiger Weise langsam gröfser, während sich das Verhältnis $\text{Br}:\text{Cl}$ im Niederschlage um den ungeheueren Betrag von 1:47000 ändert, zeigt das Verhältnis $\left(\frac{\text{Br}}{\text{Cl}} \text{ im Niederschlag} \right) : \left(\frac{\text{Br}}{\text{Cl}} \text{ in Lösung} \right)$ eine relativ ganz auferordentliche Konstanz. So findet z. B. bei den Versuchspaaren 1 und 2, 3 und 4, 6 und 7 u. s. w. im Niederschlage ein Wachsen des Verhältnisses $\text{Br}:\text{Cl}$ um etwa 100% statt, während die entsprechenden Zahlen der Spalte 3 immer nur um etwa 5% gröfser werden. Es besteht demnach eine sehr einfache Gesetzmässigkeit

zwischen der Zusammensetzung eines gemischten Chlor-Bromsilber-Niederschlags und der Zusammensetzung einer gemischten Chlor-Bromkalium-Lösung, mit welcher der Niederschlag im Gleichgewicht steht.

In Bezug auf die Zahlen der Spalte 3 in Tabelle III ist noch der Umstand auffallend, daß die beiden letzten Zahlen nicht mehr an dem regelmässigen, langsamen Wachsen teilnehmen, sondern wieder kleiner werden. Hierzu ist aber zu bemerken, daß gerade diese letzten Zahlen der Spalte — ebenso wie die ersten — relativ unsicher sind, wie die folgenden Angaben zeigen: Das der Analyse unterworfenen Halogensilbergemisch des Versuches Nr. 16 verlor im Chlorstrom 0.43395 g an Gewicht, während es 0.4371 g verloren haben würde, wenn es reines Bromsilber gewesen wäre. Die ganze Berechnung des Versuches Nr. 16 basiert also auf der Gewichts-differenz von 0.0031 g, so daß eine Unsicherheit des Gewichtes von nur 0.0003 g das Resultat schon um 10% beeinflusst. Bei Versuch Nr. 17 beträgt die kritische Differenz gar nur 0.0014 g, so daß 0.0003 g schon 20% des Resultates ausmachen.¹ Ich wage einstweilen nicht zu entscheiden, ob das schließliche Kleinerwerden der Zahlen zu Recht besteht.

Er ist nun weiter von Interesse, die Konzentration des Bromsilbers im Niederschlage mit der Konzentration des Bromkaliums in der Lösung zu vergleichen. Da die Summe der Moleküle Bromsilber + Chlorsilber immer konstant ist, so ist auch die molekulare Konzentration $\text{AgBr} : (\text{AgBr} + \text{AgCl})$ proportional den Molen AgBr im Niederschlage. Da weiter die Summe Chlorkalium + Bromkalium in Lösung immer nahe dieselbe ist, so ist auch das molekulare Verhältnis $\text{KBr} : (\text{KBr} + \text{KCl})$ in der Lösung proportional den Molen KBr in Lösung. Aber auch die räumliche Konzentration des Bromsilbers im Niederschlage ist der überhaupt vorhandenen Bromsilbermenge nahe proportional, weil sich das Volumen des Niederschlages wegen der nahe gleichen Molekularvolumina von Chlor- und Bromsilber nur wenig ändert. Da weiter auch das Volum der Lösung bei allen Versuchen das nämliche ist, so sind sowohl die molekularen als auch die räumlichen Konzentrationen des Bromsilbers im Niederschlage und des Bromkaliums in der Lösung proportional den überhaupt vorhandenen Mengen Bromsilber

¹ Über den Grad der Zuverlässigkeit der Analysen siehe eine folgende Mitteilung.

und Bromkalium. Die Spalte 4 der Tabelle III zeigt das Verhältnis der erwähnten Konzentrationen. Diese Spalte ist außerordentlich interessant. Während sich von Versuch 3 bis 10 die Konzentration des Broms im Niederschlag etwa verdreißundzwanzigfach, ist das Verteilungsverhältnis des Broms zwischen Niederschlag und wässriger Lösung fast absolut konstant! Eine weitere Überlegung macht dieses Resultat noch interessanter.

In der wässrigen Lösung haben wir Bromkalium und Chlorkalium gemischt. Beide Salze haben (nahe) gleiche Ionisationskonstante.¹ Nach dem Satze: „zwei binäre Elektrolyte gleicher Ionisationskonstante mit einem gemeinsamen Ion sind in gemeinsamer Lösung gleich stark ionisiert,“² ist also das Konzentrationsverhältnis der Brom- und Chlorionen in der Lösung gleich dem Konzentrationsverhältnis des gesamten Bromids und Chlorids in der Lösung. Im Konzentrationsverhältnis der Brom- und Chlorionen steht nun aber augenscheinlich auch das ionisierte in der Lösung vorhandene Brom- und Chlorsilber, und — auf Grund des soeben citierten Satzes — auch das gelöste, nicht ionisierte Brom- und Chlorsilber; folglich gilt für die Lösung

$$\frac{\text{undissoziiertes AgBr}}{\text{undissoziiertes AgCl}} = \frac{\text{gesamt KBr}}{\text{gesamt KCl}}$$

oder

$$\frac{\text{undissoziiertes AgBr}}{\text{gesamt KBr}} = \frac{\text{undissoziiertes AgBr} + \text{AgCl}}{\text{gesamt KBr} + \text{KCl}}.$$

Solange nun der Niederschlag nur wenig Bromsilber enthält, also wesentlich aus Chlorsilber besteht, wird er auch nahe dessen Löslichkeit zeigen,³ so daß für diese Fälle der Zähler der rechten Seite obiger Gleichung konstant ist. Aber auch der Nenner dieser Seite ist konstant, folglich ist in der Lösung

$$\frac{\text{undissoziiertes AgBr}}{\text{gesamt KBr}} = K.$$

Wie aus Spalte 4 der Tabelle III ersichtlich, ist nun aber auch das Verhältnis

$$\frac{\text{AgBr des Niederschlages}}{\text{gesamt KBr}}$$

¹ NERNST, „Theoretische Chemie“ (1. Aufl.), S. 301.

² Ebendasselbst S. 406.

³ Eine eingehende Untersuchung der Löslichkeit gemischter Chlorbromsilberniederschläge ist bereits im Gange.

für die entsprechenden, bromidarmen Versuche sehr nahe konstant, folglich ist

$$\frac{\text{AgBr im Niederschlage}}{\text{AgBr undissoziiert in Lösung}}$$

sehr nahe unveränderlich, d. h. das Verteilungsverhältnis des Bromsilbers zwischen Niederschlag und Lösung ist für die kleineren Konzentrationen sehr nahe konstant.

Diese Beziehungen gestatten nun, der oben aufgeworfenen Frage nach der Natur der gemischten Halogensilberniederschläge näher zu treten. Die Annahme, daß letztere ein mechanisches Gemenge seien, ist schon als unzulässig nachgewiesen worden. Gegen das Vorliegen von „Doppelsalzen“ spricht die kontinuierliche Änderung in der Zusammensetzung von Niederschlag und Lösung. Eine mechanische Einhüllung des vom ausfallenden Bromsilber mit „niedergelassenen“ Chlorsilbers kann nicht vorliegen, da sich das Chlorsilber nachträglich bis zum nämlichen Gleichgewichtszustande in das Bromsilber einführen läßt. Auch um eine an 4. Stelle in Betracht gezogene Adsorptionerscheinung kann es sich nicht handeln, da sich sonst trotz weitgehender Änderung der äußeren Bedingungen nicht dieselben Endzustände herstellen könnten, andererseits auch der im Verlaufe der Reihen thatsächlich erfolgende Wechsel der Rollen zwischen adsorbierendem und adsorbiertem Körper unmöglich wäre. Es bleiben deshalb nur die beiden letzten Möglichkeiten bestehen: die gemischten Halogensilberniederschläge sind entweder isomorphe Mischungen oder „feste Lösungen“.

Da nun die käsigen Halogensilberfällungen wohl ganz allgemein als amorphe Körper gelten, so wäre zunächst die Frage aufzuwerfen, ob bei solchen überhaupt von isomorphen Mischungen die Rede sein könne, oder ob diese nur bei krystallisierten Substanzen möglich sind. Ich für meine Person trage kein Bedenken, den Begriff der isomorphen Mischung auch auf nicht krystallisierte Gebilde zu übertragen, indem ich diesen Begriff dahin definiere, daß eine isomorphe Mischung dadurch zu stande kommt, daß die nach irgend welchem Gesetz angeordneten Moleküle einer Substanz Molekül für Molekül durch die Moleküle einer anderen Substanz in ihren Funktionen vertreten werden. Die Lösungen, einschliesslich der „festen“, entstehen im Gegensatz hierzu dadurch, daß sich zwischen die Moleküle einer Substanz die einer anderen einlagern, sie mehr

oder weniger verdrängend, ohne sie jedoch Molekül für Molekül zu ersetzen und ohne ihre Funktionen im System zu übernehmen.¹

Hiernach fasse ich trotz des amorphen Zustandes das Halogensilbergemisch als isomorphe Mischung auf. Will man für dieses amorphe Gemisch die Sätze vom Verteilungsgleichgewicht gelten lassen, so kommt man zu dem Schluss, daß dem Bromsilber in den festen bromarmen Niederschlägen und in der flüssigen Phase dieselbe Molekulargröße zukommt; diese Molekulargröße aber ist die der einfachen Formel AgBr .

Die vorstehend mitgeteilten Thatsachen sind nun augenscheinlich von größter Wichtigkeit für die quantitative Analyse solcher Salzgemische, welche neben sehr viel Chlorid nur wenig Bromid enthalten, bei welchen man deshalb, nach FEHLING, das Brom erst durch fraktionierte Fällung mit Silbernitrat anreichern muß. Nachdem die Gesetzmäßigkeit der fraktionierten Fällung so weitgehend erkannt ist, ist es leicht, das zweckmäßigste Verfahren für die Ausführung der Analyse anzugeben. Da die von FEHLING ohne nähere Kenntnis dieser Gesetzmäßigkeiten gegebene Vorschrift noch sehr verbesserungsfähig ist, so werde ich in einer bald nachfolgenden Arbeit über die Analyse gemischter Chloride und Bromide noch des näheren hierauf eingehen, und hier wird man auch genaue Angaben über die analytischen Grundlagen der oben mitgeteilten Resultate finden.

¹ Ich gedenke hierauf demnächst näher einzugehen.

Breslau, Chemisches Universitätslaborium, im September 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Oktober 1898.

Über die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen.

Von

F. W. KÜSTER und A. THIEL.

Es ist schon lange bekannt, daß die Bestimmung von Schwefelsäure durch Fällung mit Baryumchlorid bei Gegenwart irgend beträchtlicher Mengen von Eisen in der Lösung fehlerhaft, meist sehr fehlerhaft ausfällt. Zahlreiche Forscher hatten schon versucht, Bedingungen ausfindig zu machen, bei deren Einhaltung trotz vorhandenen Eisens die Gewinnung reinen Baryumsulfats möglich wäre, immer jedoch waren die diesbezüglichen Versuche vergebens gewesen, und zuletzt kamen dann P. JANNASCH und TH. W. RICHARDS¹ auf Grund einer nochmaligen, sehr eingehenden und systematischen Experimentaluntersuchung zu dem Schluss: „Unsere Versuche zeigen wohl unzweideutig und klar genug, daß bei gleichzeitiger Gegenwart von Eisen eine sichere Ermittlung der Schwefelsäure durch einfache Fällung derselben mit Baryumchlorid nicht möglich ist.“² Diesen Forschern gebührt denn auch das Verdienst, aufgeklärt zu haben, in welcher Form das „mitgerissene“ Eisen in das Baryumsulfat übergeht. Da diese Form Ferrisulfat ist, das beim Glühen des Niederschlages Schwefeltrioxyd verliert, so war auch die so sehr befremdliche Thatsache erklärt, daß das Gewicht des gefällten Baryumsulfats trotz des mitgerissenen Eisens stets zu klein gefunden wird.

Im Hinblick auf dieses unwiderlegte Resultat JANNASCH's muß eine Anweisung befremden, welche C. FRIEDHEIM in seiner „Quantitativen Analyse“ (1897) bezüglich der Reinigung des mit Eisen ver-

¹ *Journ. pr. Chem.* [2] 39, 321—334.

² l. c. S. 333.

Z. anorg. Chem. XIX.

unreinigten Baryumsulfatniederschlags giebt.¹ Der ungetrocknete Niederschlag ist hiernach auf dem Filter zunächst mit Schwefelammonium zu digerieren, wodurch das Eisen in Schwefeleisen übergehen soll, das dann nach dem Fortwaschen des Schwefelammoniums durch verdünnte, heisse Salzsäure entfernt werden soll. JANNASCH giebt nun aber einmal ausdrücklich an,² daß auf diesem Wege das Auswaschen des Eisens nicht gelingt, aber selbst wenn es gelänge, wäre damit sichtlich für die Schwefelsäurebestimmung nicht nur nichts gewonnen, sondern der Fehler wäre im Gegenteil noch vergrößert. Denn da das Eisen als Sulfat im Niederschlage enthalten ist, so würde bei der Umwandlung des Sulfats in Sulfid die fragliche Menge Schwefelsäure in Lösung und damit für die Analyse verloren gehen, die Salzsäure nähme dann aber auch noch das Eisen fort, der Gesamtverlust wäre also weit größer, als ohne jede „Reinigung“ des Niederschlags.

Zunächst haben wir uns nun zu allem Überflusse nochmals überzeugt, daß in der That bei der Schwefelsäurebestimmung bei Gegenwart von Eisen auch bei aller Vorsicht falsche, und zwar stets viel zu kleine Resultate erhalten werden.

1. Versuchsreihe.

Je 20 ccm einer verdünnten, für alle Versuchsreihen verwendeten Schwefelsäure wurden, noch weiter mit viel Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert, kochend durch langsames Eintropfen von 15 ccm einer etwa 10%igen Lösung von Baryumchlorid gefällt und weiter ganz nach der Vorschrift von FRESSENIUS³ behandelt. Vier Versuche gaben⁴ in guter Übereinstimmung 0.7135, 0.7120, 0.7130 und 0.7135 g, im Mittel 0.7130 g BaSO₄. Die größte Abweichung vom Mittel beträgt nur 0,14%.

2. Versuchsreihe.

Die Versuche dieser Reihe wurden genau so ausgeführt, wie die der vorigen Reihe, nur wurden der Schwefelsäure vor der Fällung noch je 5 ccm einer 5%igen Lösung von Eisenchlorid zugegeben. Die Lösungen enthielten so etwa 2 Atome Eisen auf 3 Atome

¹ S. 189.

² l. c. S. 329.

³ *Quantitative Analyse* 1, 391 f.

⁴ Sämtliche Analysen — über 100 an der Zahl — wurden von A. THIEL ausgeführt.

Schwefel, ein Verhältnis, wie es ähnlich bei der so wichtigen Analyse der Kiese vorkommt. Vier Versuche gaben 0.6540, 0.6690, 0.6720 und 0.6576 g durch Eisenoxyd sehr stark rot gefärbtes Baryumsulfat, im Mittel 0.6632 g Baryumsulfat, also um 0.0498 g oder 7% zu wenig! Die einzelnen Versuche bei Gegenwart von Eisen weichen auch unter einander sehr stark ab, bis zu $1\frac{1}{2}\%$ vom Mittel.

Wir machten auch noch andere Versuche mit größeren und kleineren Mengen von Eisenchlorid, wobei sich ergab, daß der Eisengehalt der Lösung und der Gewichtsverlust an Baryumsulfat einander parallel gehen; wir wollen jedoch hier nicht näher auf diesen noch nicht abgeschlossenen Teil unserer Untersuchung eingehen.

JANNASCH hat also zuerst die eigentliche Natur der Verunreinigung des Baryumsulfats durch Eisen erkannt, seine Entdeckung hat ihn jedoch nicht auf den richtigen, so naheliegenden Weg verwiesen, der zur Vermeidung der Fehler führen muß.

Es darf als erwiesen gelten, daß das Eisen als Ferrisulfat in das Baryumsulfat eingeht. Ferrisulfat kann sich nun aber nur aus einer Lösung abscheiden, die Ferriionen und Schwefelsäureionen enthält, seine Abscheidung aber ist unmöglich, wenn eine oder beide dieser Ionenarten aus der Lösung entfernt oder doch auf eine minimale Konzentration heruntergedrückt werden. Die Schwefelsäureionen können wir nun natürlich nicht beseitigen, da es sich ja gerade um deren Bestimmung handelt. Die störenden Ferriionen aber können leicht entfernt werden. Das kann auf zweierlei Weise geschehen: entweder man fällt das Eisen in irgend einer zweckmäßigen Form aus der Lösung aus, oder aber man führt es in ein unschädliches komplexes Ion über.

Das erste, näher liegende Mittel ist schon versucht und empfohlen worden. Man hat vorgeschlagen, das Eisen zunächst durch Ammoniak als Hydroxyd abzuscheiden und die Schwefelsäure erst im Filtrat zu fällen. Das Filtrieren und Auswaschen des gallertigen Eisenhydroxydes ist jedoch umständlich und zeitraubend; zudem hat sich ergeben, daß der Niederschlag trotz sorgfältigsten Auswaschens hartnäckig Schwefelsäure in Gestalt basischer Sulfate zurückhält, so daß die Fällung nach dem Lösen in Salzsäure noch mehrmals wiederholt werden muß. Diese mehrfach wiederholten Operationen sind natürlich — abgesehen vom Zeitverlust — unvermeidliche Fehlerquellen, und JANNASCH verwirft deshalb mit Recht das Verfahren, da trotz

wiederholter Fällung der durchschnittliche Schwefelsäureverlust noch 0.5 % beträgt.¹

Es schien uns jedoch, daß die Methode der Fällung des Eisens mit Ammoniak recht gut anwendbar sein könne, wenn man das mühsame und schwierige Abfiltrieren und Auswaschen des Eisenhydroxyds ganz vermeidet. Die folgenden Versuche bestätigen die Richtigkeit unserer Annahme.

3. Versuchsreihe.

20 ccm Schwefelsäure und 5 ccm Eisenchloridlösung wurden mit 25 ccm Wasser verdünnt und in der Kälte mit 20 ccm — d. i. ein Überschuß — Ammoniak (1 Vol. konzentriert + 9 Vol. Wasser) versetzt. Darauf wurde unter Umrühren bis nahe zum Sieden erhitzt und, ohne Rücksicht auf den Eisenhydroxydniederschlag, wie oben mit Baryumchlorid gefällt. Dann wurden 8 ccm Salzsäure von etwa 10 % hinzugegeben und die mäßig saure Lösung 2 Stunden lang in mäßiger Wärme mit dem Baryumsulfatniederschlag in Berührung gelassen. Nachdem sich die Lösung weiter während einer halben Stunde auf Zimmertemperatur abgekühlt hatte, wurde durch ein Filter abgesehen. Der im Becherglase verbliebene Rückstand wurde kalt mit 2 ccm Salzsäure und dann mit 30 ccm siedendem Wasser übergossen. Nach einhalbstündigem Digerieren wurde die Flüssigkeit abgesehen, und das Dekantieren mit Salzsäure und Wasser nochmals wiederholt. Dann wurde der Niederschlag nach FRESSENIUS noch dreimal mit kochendem Wasser dekantiert, auf dem Filter ausgewaschen und gewogen. Das Baryumsulfat war tadelloß weiß, also eisenfrei, und vier Versuche ergaben 0.7133, 0.7109, 0.7115 und 0.7142 g, im Mittel also 0.7125 g Baryumsulfat, das sind nur 0.0005 g oder 0.07 % weniger, als bei der Fällung der reinen Schwefelsäure. Man erhält demnach ohne jede zeitraubende Filtration durchaus richtige Werte, wenn man zum Zweck der Schwefelsäurebestimmung vorhandenes Eisen zunächst mit Ammoniak als Eisenhydroxyd ausfällt, dann die Lösung ohne Rücksicht auf den vorhandenen Niederschlag mit der erforderlichen Menge Baryumchlorid versetzt und nachträglich das Eisenhydroxyd wieder durch Salzsäure auflöst. Die kleinen, im Eisenhydroxyd eingeschlossen gewesenen Mengen von Schwefelsäure setzen sich dann augenschein-

¹ Journ. pr. Chem. [2] 39, 333.

lich nachträglich in Baryumsulfat um, ohne daß nachweisbare Mengen von Eisensulfat mit eingeschlossen werden.

Wenn nun so auch schon ein sicheres und dabei höchst einfaches Verfahren gefunden war, Schwefelsäure trotz vorhandenen Eisens sicher zu bestimmen, so war doch noch der zweite, von der Theorie zur Verhinderung des Mitausfallens von Eisensulfat angezeigte Weg auf seine Gangbarkeit hin zu prüfen. Wie bereits oben angegeben, kommt dieser Weg darauf hinaus, die in der Lösung vorhandenen Ferriionen dadurch zu entfernen, daß das Eisen zum Bestandteil komplexer Ionen gemacht wird. Letzteres geschieht z. B. durch Zusatz von Oxalaten, wie aus der Unfällbarkeit des Eisens mit Ammoniak aus mit Oxalaten versetzten Lösungen hervorgeht. Daß dieser Weg in der That zum Ziel führt, zeigt die folgende

4. Versuchsreihe.

Ein Gemisch von 20 ccm der früher benutzten Schwefelsäure, 5 ccm Eisenchlorid, 15 ccm Wasser und 25 ccm kalt gesättigten (etwa 4 %) Ammoniumoxalats wurde kochendheiß mit 15 ccm Baryumchlorid gefällt und dann mit 15 ccm Salzsäure versetzt. Der Niederschlag wurde genau so behandelt, wie es bei der vorstehenden Versuchsreihe mit vorhergehender Fällung durch Ammoniak beschrieben ist, also noch 2 Stunden lang in der Wärme digeriert, $\frac{1}{2}$ Stunde lang abgekühlt (zur vollständigen Abscheidung des wenigen, in der heißen, sauren Flüssigkeit gelösten Baryumsulfats) u. s. w. Der geglühte Niederschlag war fast rein weiß und wog bei zwei Versuchen 0.7115 und 0.7129 g, im Mittel also 0.7122 g Baryumsulfat, das heißt nur 0.0008 oder 0.11 % weniger, als bei der Fällung der eisenfreien Schwefelsäure. Als Bestandteil komplexer Ionen in einer Lösung vorhandenes Eisen geht also nicht in ausfallendes Baryumsulfat über. Es ist somit ein zweites, höchst einfaches Verfahren gefunden, Schwefelsäure trotz großer Mengen mitgelösten Eisens quantitativ und rein als Baryumsulfat aus Lösungen abzuscheiden. Diesen Erfolg, den zu erringen schon so viele Fachgenossen so oft vergeblich versucht haben, verdanken wir mühelos einzig und allein unter Benützung des JANNASCH'schen Resultates **der Anwendung der Ionentheorie auf das fragliche Problem**. Diese Theorie hat, wie namentlich OSTWALD bereits vor Jahren in seinem grundlegenden Buche gezeigt hat, sich schon auf unzählige, bis dahin ungelöste Probleme der analytischen Chemie mit bestem Erfolge anwenden lassen, überall hat sie

klärend und befruchtend gewirkt, sie erst hat die analytische Chemie zu einer wahren Wissenschaft erhoben. Es ist deshalb zu bedauern und gar nicht zu verstehen, daß die Mehrzahl unserer Analytiker es immer noch für überflüssig hält, sich auch nur oberflächlich mit dieser Theorie und ihren Lehren bekannt zu machen. Noch unlängst mußte sich der eine von uns zu seinem großen Bedauern davon überzeugen, daß auf der Mehrzahl unserer Universitäten dem chemischen Nachwuchs keine Gelegenheit oder auch nur Anregung gegeben wird, die analytische Chemie vom Gesichtspunkte dieser Lehren aus kennen zu lernen. Leider berechtigt auch nichts zu der Annahme, daß hierin in absehbarer Zeit Wandel geschaffen werde — anorganische und analytische Chemie werden noch lange die unvertretenen Stiefkinder unseres chemischen Unterrichts bleiben. —

Auch in das Molekül der Weinsäure tritt Eisen unter Bildung komplexer Ionen ein. Es wurde deshalb noch eine Versuchsreihe durchgearbeitet, welche sich von der vorhergehenden nur dadurch unterscheidet, daß das Oxalat durch Tartrat ersetzt wurde.

5. Versuchsreihe.

20 ccm der Schwefelsäure wurden mit 5 ccm Eisenchlorid, 20 ccm Wasser, 6 ccm konz. Ammoniumtartratlösung (von 38 %) und 15 ccm Ammoniak versetzt, wodurch eine ganz klare, rein gelbe, alkalische Lösung entsteht. Man fällt diese siedendheiß mit 15 ccm Baryumchlorid, säuert mit 20 ccm Salzsäure an, digeriert in mäßiger Wärme 4 Stunden lang, läßt $\frac{1}{2}$ Stunde lang erkalten, gießt ab, setzt nochmals 5 ccm Salzsäure und 30 ccm siedendes Wasser zu, digeriert 1 Stunde lang in der Wärme, läßt erkalten, gießt ab, behandelt so noch einmal mit 2 ccm Säure und 20 ccm siedendem Wasser und dekantiert dann noch 5 mal mit je 20 ccm siedendem Wasser allein. Das Baryumsulfat ist nach dem Trocknen und Glühen zuweilen von abgeschiedener Kohle etwas grau, durch nochmaliges Glühen mit einigen Tropfen Schwefelsäure wird es dann hell lachsfarben, ist also schwach eisenhaltig, aber doch so wenig, daß die erhaltenen Resultate richtig sind. Vier Versuche ergaben nämlich 0.7144, 0.7117, 0.7116 und 0.7143 g, im Mittel also genau richtig 0.7130 g Baryumsulfat. Also auch hier hat das als Bestandteil komplexer Ionen vorhandene Eisen die genügend reine und quantitative Abscheidung der gelösten Schwefelsäure als Baryumsulfat nicht verhindert. Daß doch eine unschädlich kleine Menge des Eisens in den Niederschlag mit übergeht, liegt vielleicht z. B. daran,

daß in der Tartratlösung die Konzentration der Ferriionen doch noch nicht auf das erforderliche Mindestmaß zurückgedrängt ist. Man wird dieses Verfahren mit Weinsäure, das nur als weiterer Beweis für die Unschädlichkeit des als Bestandteil komplexer Ionen vorhandenen Eisens hier angeführt wurde, überhaupt nicht anwenden, da es zu umständlich und auch nicht ganz so sicher ist, als die anderen Methoden; denn die Resultate weichen hier bis zu 0.20% vom richtigen Wert ab.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß dem Eisen auch durch Einführung in andere Molekularkomplexe die Möglichkeit genommen wird, die Schwefelsäurebestimmung dadurch unmöglich zu machen, daß es sich dem Baryumsulfat als Ferrisulfat beimischt.

Breslau, Chem. Institut der Universität, im Oktober 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. November 1898.

Über Silberdisulfid.

Von

A. HANTZSCH.

Gelegentlich einer noch nicht abgeschlossenen Arbeit über die Veränderungen von Salzlösungen durch Nichtelektrolyte habe ich eine Beobachtung gemacht, der zufolge das bisher noch nicht bekannte Silberdisulfid leicht erhältlich ist, welches somit dem ebenfalls erst kürzlich entdeckten Silberdioxyd¹ entspricht. Silbernitrat löst sich bekanntlich nach WERNER sehr leicht und reichlich in Nitrilen auf. Versetzt man eine solche Lösung von Silbernitrat in Benzonitril mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff, so scheidet sich allmählich ein rotbraunes Pulver ab; aus sehr konz. Silberlösungen fällt allerdings zuerst festes Silbernitrat aus, das aber durch Zusatz von mehr Benzonitril wieder gelöst, oder auch bei späterer Reinigung des Disulfids durch Auswaschen mit Benzonitril leicht entfernt werden kann. Nach 12—24stündigem Stehen im verschlossenen Kolben wird die erwähnte Fällung mit Benzonitril und Schwefelkohlenstoff, dann mit Alkohol und Äther gewaschen, jedoch möglichst rasch und bei möglichstem Luftabschluss, und ebenso rasch auf Thonplatten im Exsiccator getrocknet. Der Niederschlag ist alsdann fast reines Silberdisulfid, Ag_2S_2 .

Analyse.

Für Ag_2S_2 berechnet:	$\text{Ag} = 77.1 \%$	$\text{S} = 22.9 \%$
gefunden:	$\text{Ag} = 76.8 \%$	$\text{S} = 22.6 \%$

Der geringe Fehlbetrag beim Silber wie beim Schwefel ist auf Oxydation, d. i. auf Bildung von Spuren von Silbersulfat zurückzuführen; das lockere Pulver des Silberdisulfids oxydiert sich nämlich im feuchten Zustande so rasch, daß schon beim Schütteln mit Wasser in letzterem Silber und Schwefelsäure nachzuweisen ist.

¹ *Rec. trav. chim.* **17**, 129—176.

Deshalb ergaben auch verschiedene Analysen von Präparaten, die mit Wasser oder auch nur einige Zeit mit feuchter Luft in Berührung gekommen waren, erheblich niedrigere Zahlen.

Silberdisulfid bildet ein sammetbraunes, auch unter dem Mikroskop völlig amorphes Pulver, das sich am Lichte oberflächlich schwärzt; es ist unlöslich in allen üblichen Lösungsmitteln; durch Schwefelkohlenstoff ist kein Schwefel extrahierbar. Beim Erhitzen im Probierröhrchen schmilzt es unter Blasenwerfen zu einer roten Flüssigkeit, um hierauf unter Sublimation von Schwefel und Entwicklung von Schwefeldioxyd endlich metallisches Silber zurückzulassen. Doch liegt der Schmelz- resp. Zersetzungspunkt so hoch, daß er in den üblichen Flüssigkeiten nicht bestimmt werden konnte. Von verdünnter Salzsäure wird Silberdisulfid unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in ein Gemisch von Chlorsilber und Schwefel verwandelt, von Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel gelöst.

Für die Bildung des Silberdisulfids ist es bemerkenswert, daß es nur aus einer Benzonitrillösung von Silbernitrat erhalten werden konnte.

Unter allen anderen Umständen entsteht nur schwarzes Silbermonosulfid, namentlich auch sogar schon dann, wenn man die Lösung von Silbernitrat in Benzonitril durch eine Lösung dieses Salzes in Pyridin ersetzt. Auch Jodsilber in Pyridinlösung verhält sich analog.

Andere Schwermetallsalze ergaben in indifferenten Lösungsmitteln ebenfalls keine abnormen Sulfide.

Gelegentlich sei noch bemerkt, daß aus einer Lösung von Silbernitrat in Benzonitril durch Ammoniak das bereits bekannte Silberdiamminnitrat $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$ gefällt wird.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 54.0 %	53.9 %
NH ₃ = 15.0 „	15.2 „

Für die Ausführung obiger Versuche statue ich Herrn Dr. A. SAUER meinen besten Dank ab.

Würzburg, den 18. Oktober 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Oktober 1898.

Bemerkung über Strukturisomerie bei anorganischen Verbindungen.

Von

A. HANTZSCH.

In einem der letzten Hefte dieser Zeitschrift¹ hat Hr. SABANEJEFF eine verdienstvolle Arbeit über „Strukturisomerie bei anorganischen Verbindungen“ veröffentlicht. Gewissermaßen als Ausgangspunkt für dieses Thema scheint er zwei von ihm ausführlich citierte Sätze aus meiner Arbeit „über die Isomerie der Verbindungen $N_2O_2H_2$ “ genommen zu haben, wonach „die Existenz von scharf gesonderten Isomeren von verschiedener Atomverkettung bei anorganischen Molekülen noch niemals sicher nachgewiesen worden ist“ und wonach wahrscheinlich „die Strukturisomerie nur eine spezielle, gerade für die Kohlenstoffverbindungen typische Art der Isomerie sei, während die Stereoisomerie die für die Verbindungen der übrigen Elemente normale und deshalb allgemeinere Art der Isomerie darstellen werde.“

Nach Hrn. SABANEJEFF ist nun dieser Zweifel durch die ihm gelungene Darstellung gut definierter strukturisomerer Ammonium-Hydroxylamin- und Hydrazinsalze (z. B. von saurem Ammoniumphosphit und Hydroxylaminhypophosphit) beseitigt, und nach seinen eigenen Worten die Frage auf so einfachem Wege gelöst worden, daß man sich nur wundern müsse, daß sie bis jetzt unausgearbeitet geblieben sei.

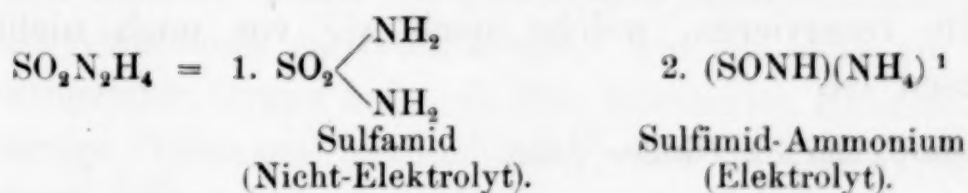
Allein die Frage nach der Existenz anorganischer Strukturisomerie hatte überhaupt eine etwas andere Bedeutung, und ist in dem Sinne, in dem ich sie aufgefaßt hatte, auch jetzt noch nicht gelöst. Wohl aber habe ich durch eine ungenaue Fassung obiger Sätze zu einem Mißverständnisse Anlaß gegeben, und möchte deshalb unter Berichtigung meiner Definition den Thatbestand feststellen.

¹ Z. anorg. Chem. 17, 480—493.

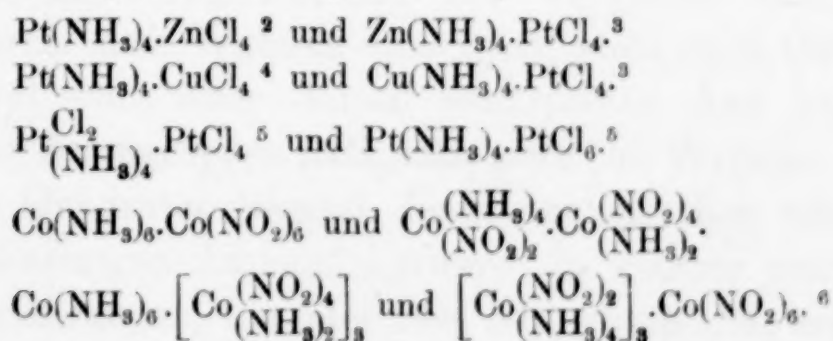
In dem ersten meiner oben citierten Sätze sollten unter den „anorganischen Molekülen“ mit noch nicht sicher nachgewiesener Strukturisomerie verstanden werden: anorganische Nichtelektrolyte einerseits, oder anorganische Ionen andererseits; es sollte also gesagt sein: Strukturisomerie ist bei anorganischen Nichtelektrolyten oder (falls Elektrolyte vorliegen) bei anorganischen Ionen bisher noch nicht sicher nachgewiesen (im Gegensatz zur nachgewiesenen Stereoisomerie). Denn gerade für diese Fälle würden die Verbindungen $\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2$ die einzige Ausnahme bilden, wenn nach THIELE das sog. Nitramid ein Strukturisomeres der untersalpetrigen Säure wäre.

Dagegen ist Strukturisomerie bei gewissen anorganischen Elektrolyten, nämlich bei komplexen Salzen schon längst nachgewiesen; es giebt sogar zahlreiche Salze (außer und vor den von SABANEJEFF dargestellten), in denen Anionen und Kationen derartig verschieden sind, daß sich durch deren Addition die gleiche Atomzahl, also Strukturisomerie bei nicht dissoziierten Elektrolyten ergibt. Ja es ist sogar bereits Strukturisomerie zwischen anorganischen Nichtelektrolyten und anorganischen Elektrolyten bekannt.

Als Beispiel für letzteren Fall sei angeführt:



Als Beispiele für den ersteren Fall, deren Zusammenstellung ich WERNER verdanke, dienen folgende:



Noch weitere zahlreiche Beispiele hat WERNER ebenfalls in dieser Zeitschrift⁷ zusammengestellt.

¹ W. TRAUBE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 607.

² BUCKTON, *Bull. Soc. Chim.* 5, 213.

³ THOMSON, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 2, 668.

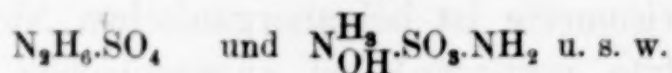
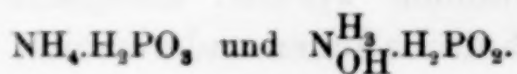
⁴ MILLON und COMAILLE, *Compt. rend.* 57, 822.

⁵ COSSA, *Gazz. Chim.* 17, 1 und *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1887, 462 Ref.

⁶ S. M. JÖRGENSEN, *Z. anorg. Chem.* 5, 175.

⁷ A. WERNER, *Z. anorg. Chem.* 15, 145.

Genau in dieselbe Gruppe von isomeren anorganischen Salzen gehören aber auch die von SABANEJEFF dargestellten Verbindungen, wie z. B.



Das gewifs anzuerkennende Verdienst SABANEJEFF's liegt also nur darin, dafs diese Isomerie nunmehr auch bei sehr einfachen „komplexen Salzen“ von ihm nachgewiesen worden ist. Nur ist der Beweis für diese Art von Isomerie nicht erst von ihm, sondern schon lange vorher geliefert worden.

Wie man sieht, kommt in diesen Fällen die Isomerie dadurch zu Stande, dafs Coordinationsstellen komplexer Ionen durch verschiedene, an sich bekannte Gruppen von einfacher Struktur, und ohne Änderung dieser Struktur, besetzt, bzw. ausgewechselt werden. Man könnte daher diese bekannten anorganischen Isomerien nach WERNER wohl auch als Coordinationsisomerien bezeichnen — und damit die Bezeichnung „anorganische Strukturisomerie“ für die Isomerie zwischen Nichtelektrolyten einerseits und zwischen Ionen andererseits reservieren, welche nach wie vor noch nicht sicher nachgewiesen ist.

Würzburg, den 18. Oktober 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Oktober 1898.

Zur Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen.

Von

S. M. JÖRGENSEN.

XI. Mitteilung.

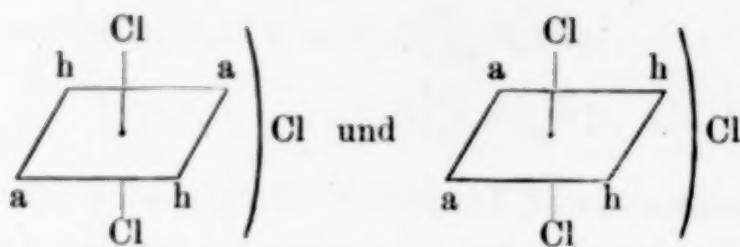
Nachdem WERNER in seiner Abhandlung von den Triammin- und Diamminkobaltsalzen¹ diejenigen Isomerien aufgegeben hat, die darauf beruhen sollten, daß die elektronegativen Ionen in verschiedenen Hauptschnitten seines Oktaeders lägen, und nachdem ich die Annahme aufgegeben habe, daß in meiner viergliederigen Ammoniakgruppe Wasser nicht statt Ammoniak eintreten könne,² wie ich auch vor der Hand keinen zwingenden Grund habe, in dem trivalenten Kobaltsatome verschiedenartige Valenzen anzunehmen,³ hat es keine Schwierigkeit mehr, die zwei Theorien zu vergleichen und sich eine Vorstellung der zwei verschiedenen Auffassungen zu bilden. Obwohl es eine ganz unwesentliche Änderung ist, ist der Vergleich doch erleichtert worden dadurch, daß WERNER sich jetzt, statt eines Oktaeders, mit einem Quadrat und einer darauf senkrechten Axe begnügt. Die 4 Atome oder Atomgruppen (NH_3, OH_2), welche WERNER sich in den 4 Ecken des Quadrates liegend denkt, entsprechen nämlich genau meiner viergliederigen Ammoniakgruppe, in welcher jetzt, nach den bisherigen Erfahrungen, ein oder zwei NH_3 durch OH_2 ersetzt werden können. Diejenigen Atome oder Atomgruppen, welche sich WERNER an den Endpunkten der senkrechten Axe liegend denkt, entsprechen denjenigen, welche ich an das Metallatom gebunden annehme. Die Formeln WERNER's können somit geradeaus in die meinigen umgeschrieben werden und umgekehrt. Um ein paar Beispiele von

¹ *Z. anorg. Chem.* 15, 143.

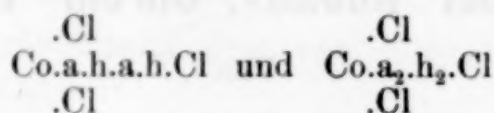
² Ebendasselbst 11, 448 unten und 14, 417—418.

³ Ebendasselbst 14, 410.

WERNER's neuesten Untersuchungen¹ zu nehmen, wird die (übrigens noch unsichere) Isomerie, welche WERNER so formuliert ($a = \text{NH}_3$, $h = \text{OH}_2$):

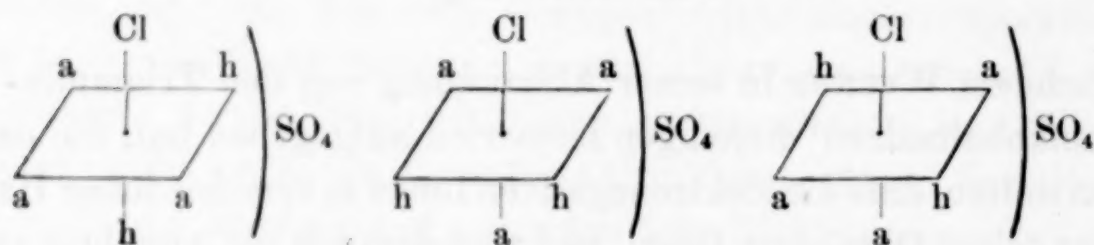


nach meiner Theorie

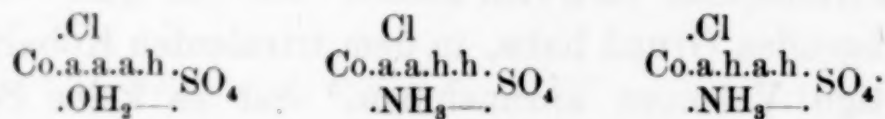


werden.

Ebenfalls können folgende WERNER'sche Formeln:



in meiner Theorie einfach übersetzt werden als:



Nur wenn WERNER ein elektronegatives Radikal in eine der Ecken seines Quadrats (also als Nicht-Ion) einführt, werden solche Verbindungen nicht in meiner Theorie Platz finden können. Solche Fälle sind doch sehr selten, und in keinem derselben kann WERNER seine Formulierung beweisen. Sie sind die folgenden:

1. Die mit den Ammoniakpraseosalzen isomeren Ammoniakvioleosalze. Dafs es nicht auch nur ein einziges Argument für die Annahme von Ammoniakvioleosalzen giebt, habe ich vor kurzem² so ausführlich dargethan, dafs es unnötig scheint, hier darauf zurückzukommen. Alles deutet darauf hin, dafs diese Isomerie nur unter den Äthylendiaminkobaltsalzen und ähnlichen Verbindungen vorkommt. Dafs WERNER jetzt³ die Chloroaquotetramminsalze zu den Violeosalzen hinzurechnet, während er sie früher⁴ als zur Praseoreihe

¹ *Z. anorg. Chem.* 15, 149 und 152.

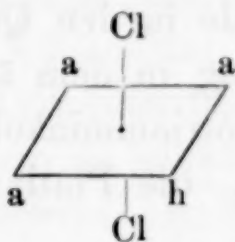
² Ebendaselbst 14, 406 f.

³ Ebendaselbst 15, 148.

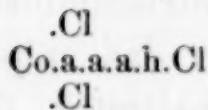
⁴ Ebendaselbst 8, 183.

gehörend betrachtete, macht nicht diese Isomerie wahrscheinlicher. Die einzige Isomerie, welche man wirklich kennt, und auf welcher WERNER'S Annahme von Ammoniakvioleosalzen ausschließlich ruht, ist die zwischen Croceo- und Flavosalzen. Aber erstens sind diese salpetrigsauren Salze, deren Isomerie ganz leicht u. a. durch den Unterschied zwischen Nitriten und Nitroverbindungen verstanden werden kann, dann aber ist der wesentlichste Unterschied der zwei Salzreihen, nämlich ihr Verhalten gegen Säuren, von der Art, daß er ausdrücklich anzeigt, daß die Isomerie in einer Verschiedenheit der Nitrogruppen liegt, während gar nichts darauf hindeutet, daß die Ammoniakgruppen der zwei Reihen auf verschiedene Weise gebunden sein sollten.

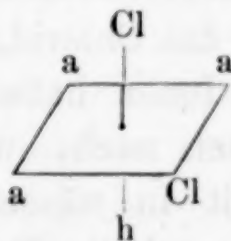
2. Während WERNER'S Formel für Dichrochlorid:



ganz der meinigen:



entspricht, nimmt er¹ für eine isomere Verbindung, deren Individualität jedoch noch unsicher ist, die Formel:



an. Sie ist übrigens gar nicht so untersucht, daß sich überhaupt etwas über ihre Konstitution sagen läßt. Man weiß sogar nicht, ob sie vielleicht nur ein elektronegatives Ion enthält. Es wäre wohl

.Cl
möglich, daß sie Co.a.a.a.Cl wäre; aber selbst wenn es sich bei .OH₂.Cl

genauerer Untersuchung zeigen sollte, daß in derselben 2 Chloratome an Kobalt gebunden sind, würde die Isomerie auch nach der .Cl
älteren Theorie sehr wohl erklärbar sein, indem das Salz Co.a.a.h.a.Cl.
sein konnte.

¹ Z. anorg. Chem. 15, 149.

Es muß wenigstens als bemerkenswert bezeichnet werden, daß bei der energischen Arbeit, welche WERNER und seine Schüler den Metallammoniumsalzen gewidmet haben, nicht auch nur eine einzige Verbindung gefunden worden ist, die zweifellos ein Chloratom oder ein anderes elektronegatives Radikal in der Ecke des Quadrates enthält. Erinnert man sich, wie leicht in der Äthylendiaminkobaltreihe Praseo- in Violeo-, und Violeo- in Praseosalze übergehen, scheint es sehr bedenklich, daß es in der Ammoniumreihe niemals gelungen ist, einen solchen Übergang zu verwirklichen. Mit den Praseosalzen isomere Vioeosalze sind in der Ammoniumreihe gänzlich unbekannt.

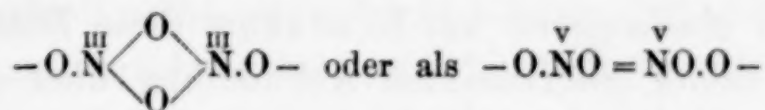
Noch weniger als die unter 1. und 2. erwähnten Verbindungen können folgende, die nach WERNER gar keine Ionen und somit alle ihre elektronegativen Radikale in den Quadrat- oder Oktaederecken haben, mit dieser Auffassung in dem älteren System Platz finden. Hierher gehören: die Dinitrotriäminkobaltsalze, die Platosämin- und Platosämidiamminsalze, die Platinämin- und Platinämidiamminsalze.

Was zuerst die Dinitrotriäminkobaltsalze betrifft, muß ich gleich hervorheben, daß nur das salpetrigsaure Salz dieser Reihe, das sogenannte Triäminkobaltnitrit, $(\text{NO}_2)_2 : \text{Co}(\text{NH}_3)_3 \cdot \text{NO}_2$, sowohl nach seinem chemischen, wie nach seinem physikalisch-chemischen Verhalten in Übereinstimmung mit WERNER's Theorie keine Ionen enthält. Ein anderes Salz der Reihe, das Chlorid, $(\text{NO}_2)_2 : \text{Co}(\text{NH}_3)_3 \cdot \text{Cl}$, welches nach derselben auch keine Ionen haben sollte, zeigt sich, sowohl seinem chemischen Verhalten nach, wie nach WERNER's eigener Regel von der Leitfähigkeit in wässriger Lösung, ein elektronegatives Ion zu enthalten, und die Versuche, welche er¹ gemacht hat, seine Theorie dieser Verbindung gegenüber aufrecht zu halten, sind durch EMIL PETERSEN's Untersuchungen² vollständig gescheitert. Während aber WERNER's Theorie, wie er selbst zugiebt, außerstande ist, eine Verbindung $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_2\text{Cl}$ mit einem negativen Ion zu erklären, verhält es sich anders mit der älteren Theorie dem Triäminnitrit gegenüber. Letzteres bildet sich aus dem Chlorid durch einfache Doppelzersetzung mit Natriumnitrit. Es liegt daher nahe, anzunehmen, daß das hierbei entstehende eigentliche Dinitrotriäminnitrit äußerst labil ist und sogleich in die isomere Nitro-

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 21, 228.

² *Ebendasselbst* 22, 414.

verbindung übergeht, welche keine Ionen enthalten kann. Andere Möglichkeiten sind aber nicht ausgeschlossen. Bekanntlich wirken in vielen salpetrigsauren Doppelsalzen 2NO_2 als divalentes Ganze, in welchem die salpetrige Säure ganz oder fast ganz ihre gewöhnlichen Eigenschaften verloren hat,¹ nämlich als



In Übereinstimmung hiermit könnte das stabile Triamminnitrit leicht als eine Verbindung ohne Ionen erklärt werden. Auch könnten alle 3NO_2 zusammen einen trivalenten Komplex bilden, dessen 2 Valenzen an Kobalt, die dritte an Ammoniak gebunden wäre, wie ich es früher angedeutet habe. Endlich — und diese Möglichkeit hat vielleicht die größte Wahrscheinlichkeit für sich — kann man sich wohl denken, daß ein Ammonium wie $(\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_3$ einen so schwachen elektropositiven Charakter hat, daß der elektrische Gegensatz zwischen ihm und einem so schwach elektronegativen Radikal wie NO_2 fast verschwindend wird. In diesem Falle ist es ja selbstverständlich, daß die Verbindung sich als Nichtleiter verhält. Hierfür spricht unstreitig, daß der Ammoniumcharakter des noch ammoniakärmeren Radikals $(\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_2$ so abgeschwächt worden ist, daß dieses Radikal sogar ganz wie die schwach elektropositiven Metalle $\overset{\text{III}}{\text{Cr}}, \overset{\text{III}}{\text{Co}}, \overset{\text{III}}{\text{Ir}}, \overset{\text{III}}{\text{Rh}}$ gepaarte Säuren bildet, z. B. $(\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2.\text{H}$ und $(\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_2.\text{C}_2\text{O}_4.\text{H}$.

Ganz analog ist das Verhältnis sicherlich bei den obengenannten Platinverbindungen. Daß dieselben nicht Ionen enthalten, ist ihrem ganzen chemischen Verhalten nach wenig wahrscheinlich, aber es ist natürlich genug, daß solche Ammoniumradikale, die auf jedes Atom Platin nur 2NH_3 enthalten, einen sehr wenig ausgeprägten elektropositiven Charakter haben, und daß ihre Lösungen eine geringe Leitfähigkeit zeigen, kann daher, wie schon KLASON² hervorgehoben hat,

¹ Siehe besonders: LANG: „Om några nya Platinaoxyd-föreningar“, Upsala 1861 (*Journ. pr. Chem.* 83, 415). — L. F. NILSON (N. Acta Universitat. Upsala 1877). — ROSENHEIM und KOPPEL (*Z. anorg. Chem.* 17, 61).

² *Öfvers. af Sv. Vet. Akad. Förh.* 1895 (Nr. 5), 296 f.; *Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 1487. KLASON's Hauptargument gegen die von mir verteidigte Theorie der Platinbasen, nämlich, daß nach ihr nur ein Platintriammoniakchlorür, $\text{Pt}^{\text{a.a.}}_{\text{a.Cl}}\text{Cl}$, und nur ein Platinmonoammoniakchlorür, $\text{Pt}^{\text{a.Cl}}_{\text{Cl}}\text{Cl}$, möglich ist, während nach seinen

nicht Wunder nehmen. Sehen wir doch aus COSSA's Salze, daß die noch ammoniakärmeren Atomgruppe $\text{Cl.Pt.NH}_3.\text{Cl}$ sogar, ganz analog mit Quecksilberchlorid, entschieden geneigt ist, mit Chloralkalimetallen beständige Doppelsalze zu bilden, während die Gruppe Cl.Pt.NH_3 fast vollständig seinen Ammoniumcharakter eingebüßt hat. Sehr eingehend und überzeugend hat KURNAKOW diese Betrachtungsweise entwickelt in seiner interessanten Abhandlung über die komplexen Metallbasen¹ und besonders auch nachgewiesen, daß der elektropositive Charakter des Ammoniumradikals nicht nur abgeschwächt wird durch Verminderung der Zahl der Ammoniakgruppen, sondern auch durch Anwendung weniger positiver Ammoniake mit Beibehaltung der Zahl derselben. Betreffend die Leitfähigkeit jener Platinammoniaksalze verweise ich übrigens auf die unten (S. 26) angeführten neuen Beobachtungen und Bemerkungen von EMIL PETERSEN.

Eine Reihe merkwürdiger Ammoniakverbindungen von thiokohlensauren Salzen, welche K. A. HOFMANN, teilweise in Verbindung mit WIESE, beschrieben hat,² scheint einen nicht geringen Eindruck zu Gunsten für WERNER's Theorie gemacht zu haben.³ HOFMANN hat, wie

Untersuchungen „thatsächlich zwei Platintriammiakchlorüre existieren und auch in den Monoammoniaken das Ammoniak zwei verschiedene Stellungen einnehmen kann“, gilt nicht mehr. Betreffend das Platintriammoniakchlorür hatte KLASON nicht bemerkt, daß ich schon im Jahre 1894 (*Z. anorg. Chem.* 7, 316, Note) aussprach, CLEVE's Platomonodiamminchlorid sei möglicherweise $\text{Cl.Pt.}\overset{\text{a}}{\text{a}}.\overset{\text{a}}{\text{a}}.\text{Cl}$; es blieb somit das wahre Platomonodiamminchlorid noch zu entdecken. Seine Angabe von einem zweiten Platosemiamminchlorid hat KLASON selbst im vorigen Jahre zurückgenommen (*Z. anorg. Chem.* 14, 372, Note). Sonst sprechen ja seine Versuche und Betrachtungen mehr zu Gunsten für meine als für WERNER's Theorie. Aber darauf hoffe ich bei einer späteren Gelegenheit zurückzukommen.

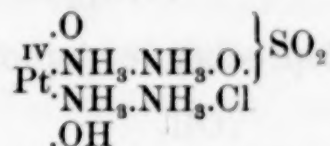
¹ *Journ. pr. Chem.* [2] 51, 234 und 52, 177.

² *Z. anorg. Chem.* 11, 379 und 14, 263.

³ Siehe z. B. REITZENSTEIN: *Ammoniak-, Pyridin-Salze und Hydrate bivalenten Metalle* (Würzburg 1898), S. 38. Ein paar Mißverständnisse in dieser Schrift erlaube ich mir gelegentlich zu berichtigen. Wenn ich (*Z. anorg. Chem.* 7, 320) gesagt habe, daß WERNER's Schlusfolgerung, daß durch Übergang von Luteo- in Chloropurpureochlorid u. s. w. Ammoniak durch Chlor u. s. w. substituiert wird, eine Subreption ist, so ist das nicht, wie REITZENSTEIN (in seiner Schrift S. 39) meint, „ein sehr hartes Wort“. Denn Subreption ist bekanntlich in der Logik eine bestimmte Art vom Fehlschluss und hat hier gar keine verletzende Bedeutung. Daß nämlich dieser Fehlschluss WERNER bewußt sein sollte, habe ich so wenig gemeint, da ich ausdrücklich hinzugefügt habe, daß er ihn nicht bemerkt hat. Auch eine andere Bemerkung, welche ich in derselben Abhandlung (S. 317) gemacht habe, daß WERNER's

es auch mir dünkt, in überzeugender Weise dargethan, daß diese Verbindungen keine Ionen haben, und dieser Umstand hat ihn bewogen, sich der WERNER'schen Auffassung anzuschließen. Metallammoniak-salze ohne Ionen sind aber durchaus nicht für die ältere Theorie unerklärbar. Im Gegenteil lassen sich die HOFMANN'schen Verbindungen durch dieselbe ganz leicht deuten, während sie für die WERNER'sche zu sehr bedenklichen Schlusfolgerungen führen. Was nämlich HOFMANN bewiesen hat, ist eben, daß seine Verbindungen keine Ionen haben, keineswegs aber, daß sie nicht Ammoniak zwischen dem Metall und dem elektronegativen Radikal „eingelagert“ halten. Diese Dinge sind nicht identisch. Ich will nun versuchen zu zeigen, wie sich solche Verbindungen im Lichte der älteren Theorie erklären lassen, und welche Schlusfolgerungen sie für die WERNER'sche Theorie mitführen.

Es scheint etwas recht Gewöhnliches zu sein, daß ein divalenter Säurerest, z. B. SO_4 , C_2O_4 , SO_3 , der gleichzeitig an Ammoniak und an Metall gebunden ist, dadurch vollständig seinen Charakter als Ion verliert. Schon vor dreißig Jahren hat CLEVE¹ Sulfatohydroxylo-platindiamminsalze dargestellt, deren rationelle Formeln BLOMSTRAND² entwickelt hat, und in welchen das Radikal SO_4 , obwohl an Ammoniak, aber gleichzeitig an Platin gebunden, sich nicht durch Barytsalze nachweisen läßt. In der Verbindung



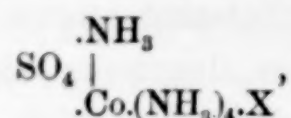
ist das Chloratom entschieden Ion, das SO_4 entschieden Nicht-Ion. Später habe ich nachgewiesen, daß sich ähnliche Verhältnisse unter

Theorie „von mehreren Seiten mit großem Beifall empfangen worden ist, — allerdings kaum von derjenigen Seite, welche sich eingehender mit den Metallammoniaksalzen beschäftigt haben“ (durch einen Druckfehler steht „hat“, aber in dem Manuskript steht „haben“), ist mißverstanden worden, nicht nur von REITZENSTEIN (a. a. O. S. 45), sondern, was ich besonders bedauere, auch von WERNER (*Z. anorg. Chem.* 8, 153). Was ich sagen wollte, war einfach, daß keiner von denjenigen, welche sich mit den Metallammoniaksalzen eingehender experimentell beschäftigt hatten (damals waren es hauptsächlich GENTH, GIBBS, CLEVE, FR. ROSE, COSSA, VORTMANN, BLOMSTRAND und ich selbst), sich zu Gunsten für WERNER's Theorie ausgesprochen hatten.

¹ *Sv. Vet. Akad. Handl.* 7 (Nr. 6), 10.

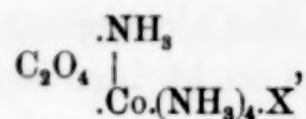
² *Chemie der Jetztzeit*, S. 407.

den Kobaltammoniaksalzen vorfinden. Im Jahre 1885 fand ich¹ eine Reihe Sulfatopentamminkobaltsalze von der allgemeinen Formel:

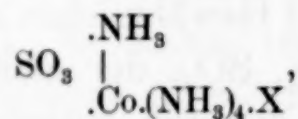


wo X Ion, SO₄ Nicht-Ion ist. Die Auflösung der Bromids wird durch Chlorbaryum nicht gefällt.

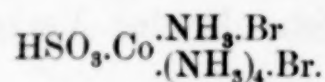
Vor wenigen Jahren habe ich² nachgewiesen, daß es eine ganz analoge Reihe Oxalopentamminkobaltsalze giebt:



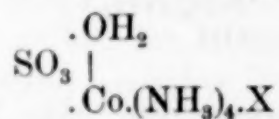
worin die Oxalsäure sich nicht durch Kalksalze nachweisen läßt. Ganz ähnliche Verbindungen. in welchen der Schwefligsäurerest, SO₃, als Nicht-Ion auftritt, nämlich:



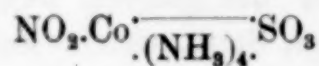
haben WERNER und GRÜGER³ vor kurzem dargestellt. Sehr interessant ist es, daß diese Salze genau wie meine Oxalopentamminkobaltsalze eine merkwürdige Neigung zeigen, saure Salze mit einbasischen Säuren zu bilden, z. B.



HOFMANN⁴ selbst hat entsprechende Aquoverbindungen, z. B.



dargestellt, ja aus diesen sogar ein salpetrigsaures Salz erhalten, wo weder NO₂ noch SO₃ Ionen sind, und das daher aller Wahrscheinlichkeit nach als:



aufzufassen ist.

Da somit die mit dem divalenten Säurerest verbundene Ammoniakette sowohl ein-, zwei- wie viergliedrig sein kann, muß

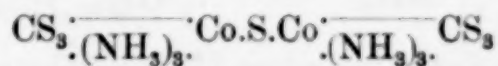
¹ Journ. pr. Chem. [2] 31, 262.

² Z. anorg. Chem. 11, 418.

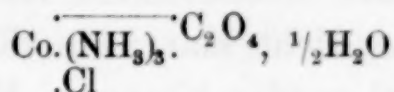
³ Ebendasselbst 16, 398.

⁴ Ebendasselbst 16, 377.

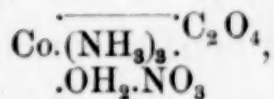
sie auch dreigliedrig sein können, und HOFMANN's Verbindung $\text{CoC}_2\text{S}_7(\text{NH}_3)_6$ wird dann ganz in Analogie mit den obengenannten Salzen strukturechemisch als:



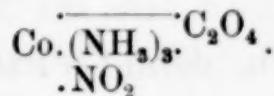
zu formulieren sein. Eine solche Verbindung soll auch nicht nach der älteren Theorie Ionen enthalten. Sie erinnert in mehreren Beziehungen an das indigblaue Oxalochlorid, welches ich¹ bei der Behandlung von Dichrokobaltchlorid mit Oxalsäure erhielt, und welches aller Wahrscheinlichkeit nach



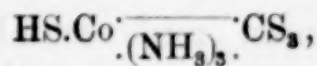
ist, sowie an das aus diesem, durch ein entsprechendes Aquosalz,



von WERNER und BASELLI² erhaltene Nitrooxalat:



Es ist selbstverständlich, daß es immer schwierig sein wird, die Konstitution solcher Verbindungen aufzuklären, indem alle die Mittel, die sonst zu diesem Zwecke dienen, eben hier versagen. Die Analogie mit den obengenannten Verbindungen, welche sowohl Ionen als Nicht-Ionen enthalten, spricht doch sehr für die angeführte Auffassung. Besonders verdient es hervorgehoben zu werden, daß es HOFMANN auch gelungen ist, eine Verbindung darzustellen, welche den obenerwähnten sauren Salzen entspricht, nämlich:

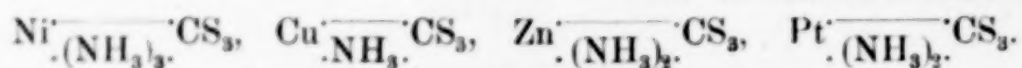


und welche auch keine Ionen enthält, indem HS an das Metall, CS_3 zugleich an Metall und Ammoniak gebunden ist. Auch die Zusammensetzung der übrigen von HOFMANN dargestellten Verbindungen, worin die Valenz des Metalls eine andere ist, stimmt

¹ Z. anorg. Chem. 11, 334.

² Ebendasselbst 15, 164.

vollständig mit der Auffassung, welche ich hier entwickelt habe. So von divalenten Metallen:

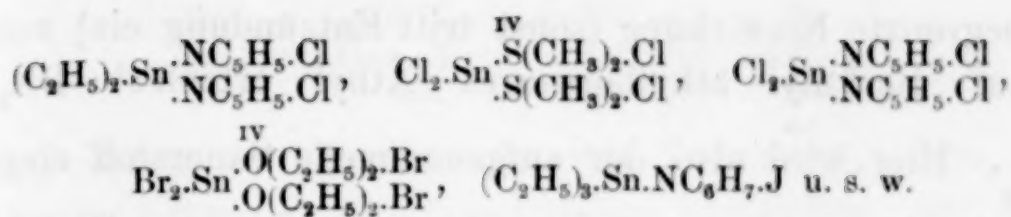


Aus HOFMANN's interessanten Untersuchungen können somit vermeintlich keine Argumente gegen die ältere Theorie hergeleitet werden. Im Gegenteil lassen sich alle seine sicheren und genau untersuchten Verbindungen in voller Übereinstimmung mit derselben erklären. Dasselbe gilt, wie oben hinlänglich angedeutet ist, von den von WERNER und GRÜGER und gleichzeitig von HOFMANN und REINSCH untersuchten, schwefelige Säure enthaltenden Kobaltammoniaksalzen.

Dagegen ist es mir nicht klar, wie diese Verbindungen nach WERNER's System erklärt werden können. Entweder muß man annehmen, daß die Säurereste CO_3 , C_2O_4 , SO_4 , SO_3 , CS_3 zwei Koordinationsstellen besetzen, z. B. in den Karbonato-, Oxalo-, Sulfitotetramminkobaltsalzen, und hierfür spricht, daß $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}$ und SO_3H in den sauren Pentamminsalzen eine Koordinationsstelle einnehmen; aber unter dieser Voraussetzung sind die Sulfato-, Sulfito-, Oxalopentamminsalze und ebenfalls $\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)\text{SO}_3$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_3(\text{CS}_3)$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{CS}_3)$ unverständlich, denn Co^{III} hat ja dann die Koordinationszahl 7, Ni^{II} die Koordinationszahl 5 und Cu^{II} die Koordinationszahl 3, was ja gar nicht mit den übrigen Ammoniakverbindungen dieser Metalle stimmt. Oder man muß annehmen, daß jene Säurereste nur eine Koordinationsstelle einnehmen, aber dann werden die Karbonato-, Oxalo-, Sulfitotetramminsalze und ebenfalls $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}(\text{C}_2\text{O}_4)$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)(\text{C}_2\text{O}_4)$, die Dinitrodiamminkobaltoxalate, $\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2\text{C}_2\text{O}_4\text{M}$ und ferner $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6\text{S}(\text{CS}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{CS}_3)$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{CS}_3)$ unverständlich, indem die Koordinationszahlen dann für Co 5, für Zn 3, für Pt 3 werden, was ja ebenfalls gegen alle Erfahrungen spricht. Oder endlich man muß annehmen, daß die genannten Säurereste bald zwei, bald eine Koordinationsstelle einnehmen, je nachdem es mit WERNER's Theorie stimmt oder nicht.

Ebensowenig wie in HOFMANN's obenerwähnter Abhandlung findet sich in WERNER und PFEIFFER's¹ schönen Untersuchungen über das Verhalten der Zinnalkylhalogene gegen Ammoniak und Amine etwas, das die ältere Theorie entkräften könnte. Verbindungen wie:

¹ Z. anorg. Chem. 17, 82.



werden von der älteren Theorie ganz in Analogie mit den Metallammoniaksalzen erklärt. Doch spricht es zu Gunsten für die ältere Theorie, während es in demselben Mafse bedenklich für die WERNER's scheint, dafs es ihm weder gelungen ist, die zwei Isomeren $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn} \cdot \text{X}_2$, welche seine Theorie verlangt, aufzufinden, noch von Zinntetraäthyl, Zinntetraphenyl, Bleitetraphenyl ähnliche Additionsprodukte wie die obigen darzustellen. Das letzte scheint nämlich anzudeuten, dafs in der That ein elektronegatives Radikal hier von nöten ist, um die Einlagerung von $\overset{\text{V}}{\text{NH}_3}$, $\overset{\text{VI}}{\text{O}}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\overset{\text{IV}}{\text{OH}_2}$ u. s. w., welche die ältere Theorie annimmt, zu veranlassen. Indessen mufs man zugeben, dafs sich schwierig Argumente für die eine oder die andere Theorie aus Verbindungen herleiten lassen, von denen fast nichts anderes bekannt ist als ihre empirischen Molekularformeln und ihre wichtigsten physikalischen Eigenschaften, während chemische Umsetzungen, aus welchen man auf ihre Konstitution schliessen konnte, gänzlich fehlen. Eben darum bedeuten auch die Auseinandersetzungen, durch welche WERNER aus der Existenz verschiedener, gröfstenteils sehr wenig untersuchter, teilweise sogar zweifelhafter Verbindungen von Borfluorid, Borchlorid, Boräthyl und Bormethyl schliessen will, dafs „das nach der Valenzzahl in den Verbindungen BR_3 gesättigte Boratom noch weitere Atomgruppen binden kann, also mehr, als diese Zahl voraussehen läfst“, für die hier zu erörternde Frage so auferordentlich wenig und um so weniger, als alle die unter dem gemeinsamen Namen „Additionsprodukte“ zusammengestellten Verbindungen ganz sicher nicht von einem und demselben Gesichtspunkte gedeutet werden können. Aufserdem hat es sich ja durch MELIKOFF's und PISSAJEWSKI's schöner Arbeit über die überborsauren Salze¹ gezeigt, dafs das Boratom wahrscheinlich mit einer höheren Valenz als 3 auftreten kann. Um doch nicht die von WERNER so stark in den Vordergrund gezogene Verbindung von Bormethyl mit Ammoniak ganz unerwähnt zu lassen, will ich nur bemerken, dafs FRANKLAND² ja

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 31, 678 und 983.

² Journ. chem. Soc. (1862) 15, 383.

durch begrenzte Einwirkung (sonst tritt Entzündung ein) von Sauerstoff auf Boräthyl äthylborsaures Äthyl erhielt:¹ $\text{BE}_3 + \text{O}_2 = \text{B} \begin{smallmatrix} \text{E} \\ \vdots \\ (\text{OE})_2 \end{smallmatrix}$. Hier wird also der aufgenommene Sauerstoff eingelagert, und in Analogie damit würde wohl auch das von Boräthyl oder Bormethyl unter starker Wärmeentwicklung aufgenommene Ammoniak als eingelagert zu betrachten sein: $\text{BM}_3 + \text{NH}_3 = \text{M}_2\text{B} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{M}$. Da Bormethyl und Boräthyl sehr beständige Verbindungen sind, während BM_2H und BE_2H jedenfalls nicht bekannt, vielleicht gar nicht existenzfähig sind, kann es nicht Wunder nehmen, daß sich aus den Ammoniakverbindungen durch Säuren oder Alkalien Boräthyl und Bormethyl zurückbilden. Andererseits ist die Dampfdichte des Bormethylammoniaks abnorm. Wie $\text{H} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl}$ sich bei höherer Temperatur in $\text{NH}_3 + \text{HCl}$ zersetzt, so zersetzt sich auch das Bormethyl-Ammoniak in Bormethyl und Ammoniak. Hiernach wäre es vielleicht natürlicher anzunehmen, daß Bor in der Verbindung pentavalent und die Verbindung selbst $\text{H} \cdot \text{BM}_3 \cdot \text{NH}_2$ wäre, welche sich analog mit dem Salmiak in BM_3 und $\text{H} \cdot \text{NH}_2$ zersetzte. Auch Borwasserstoff vereinigt sich übrigens mit Ammoniak.² Das würde vielleicht eher für die letzte Auffassung sprechen. Ebenfalls fand FRANKLAND, daß Bormethyl, in wässriges Kaliumkarbonat geleitet, saures Kaliumkarbonat und die Verbindung von Bormethyl mit Kalihydrat bildet. Bormethyl hat hiernach den Charakter eines Säureanhydrids, vereinigt sich ja auch direkt mit Kalihydrat zu $\text{H} \cdot \text{BM}_3 \cdot \text{OK}$, und wie $\text{CO}_2 + \text{NH}_3 = \text{H} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{NH}_2$, würde $\text{BM}_3 + \text{NH}_3 = \text{H} \cdot \text{BM}_3 \cdot \text{NH}_2$ geben. Bei solchen Verbindungen, deren eigentlichem chemischer Charakter schwer zu entziffern ist, ist manches denkbar, äußerst wenig sicher. Das scheint aber sicher, daß die Existenz des Bormethyl-Ammoniaks weder für noch gegen die ältere Theorie der Metallammoniaksalze spricht.

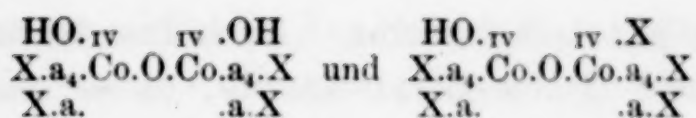
Auch die interessanten Untersuchungen, welche WERNER und seine Schüler in den letzten Jahren über komplexe Kobaltammoniaksalze veröffentlicht haben, enthalten nichts, was die ältere Theorie entkräften könnte.

Betreffend die Oxy- und die Anhydrooxykobaltamminsalze hatte ich³ „vor der Hand“ diese Verbindungen als:

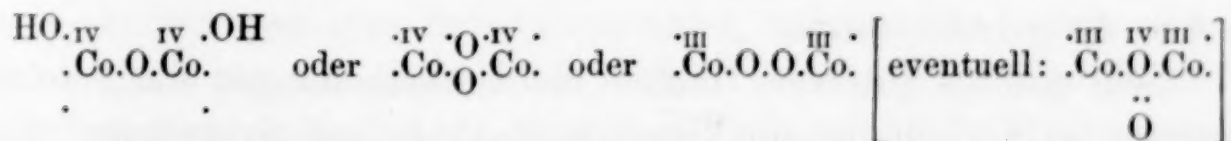
¹ E = Äthyl, M = Methyl.

² JONES und TAYLOR, *Journ. chem. Soc.* (1881) **39**, 213.

³ *Z. anorg. Chem.* **14**, 411.



aufgefaßt, indem ich die Formeln von VORTMANN,¹ dem wir erst die genauere Kenntnis dieser Salzreihen verdanken, nur inwsoeit änderte, daß ich die ältere, jetzt kaum mehr haltbare Vorstellung von mit einander direkt verbundenen Kobaltatomen aufgab und eine Verkettung derselben durch Sauerstoff einführte. Durch ihre Untersuchung dieser Salze sind nun WERNER und MYLIUS² hauptsächlich zu derselben Auffassung gekommen wie ich, nämlich 1. daß die Kobaltatome durch Sauerstoff verkettet sind; 2. daß die Verbindungen als „Additionsprodukte von Sauerstoff an Pentamminsalze“ sind; 3. daß in den Anhydrooxysalzen die mit dem Kobalt verbundenen Atome und Atomgruppen an das eine Kobaltatom wie in den Oxysalzen, an das andere wie in den Pentamminpurpureosalzen gebunden sind. Den letzten Punkt haben sie experimentell und, wie mir dünkt, auf überzeugende Weise bewiesen. Ob man nun für die Oxysalze annehmen will, daß beide Kobaltatome tetravalent, durch ein Sauerstoffatom verbunden, und je ein Hydroxyl halten, wie ich es gethan habe, oder mit BLOMSTRAND,³ daß beide Kobaltatome tetravalent und durch zwei einzelne Sauerstoffatome verkettet sind, oder mit WERNER, daß beide Kobaltatome trivalent und durch zwei mit einander verbundene Sauerstoffatome verkettet sind, also:



scheint ziemlich gleichgültig. Die disponible Sauerstoffmenge (d. h. Sauerstoff mehr als in CoO) ist in allen drei Fällen die, welche FREMY und VORTMANN gefunden haben, nämlich 1 Atom O auf 1 Atom Co. Der Unterschied besteht nur in 1 Mol. Wasser, welches sich jedoch nach VORTMANN's Analysen (WERNER und MYLIUS haben keine Oxysalze analysirt)⁴ in allen diesen Salzen vorfindet. Für die

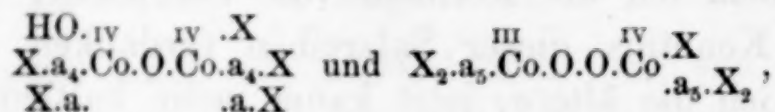
¹ *Sitzungsber. K. K. Akad. Wien* (Math.-naturw. Kl.) (1885) **91**, 1142.

² *Z. anorg. Chem.* **16**, 248.

³ *Chemie der Jetztzeit* (1869) S. 291.

⁴ Von Anhydroxysalzen analysierten sie das Chlorid und das Nitrat. In dem ersteren fanden sie wie VORTMANN 1 Mol. H₂O. Dagegen halten sie das Nitrat, welches nach VORTMANN ebenfalls 1 Mol. H₂O enthält, nach einer Kobalt- und einer Stickstoffbestimmung für wasserfrei. Ich glaube nicht, daß das sicher entschieden werden kann bei Anwendung so minimaler Substanzmengen

Anhydrooxysalze gilt fast dasselbe. Auch hier ist nach meinen und WERNER's Formeln (BLOMSTRAND kannte, da er sein Buch schrieb, diese Salzreihe nicht), nämlich:



die disponible Sauerstoffmenge, obwohl theoretisch nicht die gleiche, doch sehr annähernd die von VORTMANN gefundene, und der analytische Unterschied (1 Atom Wasserstoff auf 30) fällt ganz innerhalb der Versuchsfehler. Da aber nach VORTMANN die Anhydrooxysalze (was ihr Name auch andeuten soll) aus den Oxysalzen durch Einwirkung von Säuren unter Bildung von Wasser entstehen, glaube ich doch, daß meine Formeln die wahrscheinlichsten sind. Denn mit WERNER's Formeln ist dieser Übergang unverständlich, und daß dabei das eine Kobaltatom 4-wertig wird, ebenfalls. Vierwertig muß es aber werden, sonst kann die Atomgruppe $\text{Co} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{Co}$ nach WERNER's eigener Regel¹ nicht 5-wertig werden, und vieles spricht auch dafür, daß das eine X an Kobalt gebunden ist.

Für die ältere Theorie der Metallammoniaksalze sind formell sowohl WERNER's wie meine Formeln acceptierbar, für WERNER's Theorie eigentlich keine von beiden. Denn nach meinen Formeln haben beide Kobaltatome in beiden Salzreihen die Koordinationszahl 7, nach WERNER's gilt dasselbe doch dem einen Kobaltatom in den Anhydrooxysalzen.

Sehr großes Interesse bieten die Untersuchungen dar, welche WERNER in Verbindung mit BEDDOW, BASELLI und STEINITZER² über die Bestandteile von VORTMANN's Fuscoulfat ausgeführt haben. Es handelt sich hier um komplexe Kobaltammoniaksalze von ganz neuer Art, und die Ausdauer und das Geschick, mit welchem sie diese äußerst schwierig zugänglichen Verbindungen dargestellt und ihren Zusammenhang aufgeklärt haben, ist wirklich bewundernswert. Doch

(0.067 und 0.094 g), wie sie gebraucht haben. Doch haben WERNER und MYLIUS sicher recht. Ich habe vor vielen Jahren das neben Vitriolöl getrocknete Salz (welches dabei nur sehr wenig verliert) analysiert und dasselbe Resultat erhalten:

0.4676 g ergaben 0.2300 g $\text{CoSO}_4 = 49.20\%$ (Rechn. für wasserfreies 49.13; für Salz mit 1 Mol. Wasser 47.77).

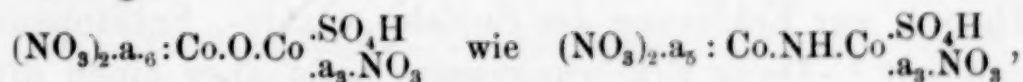
0.5039 g, mit Barythydrat zersetzt u. s. w., lieferten 0.4679 g $\text{BaSO}_4 = 49.42\%$ NO_3 (Rechn. für wasserfreies Salz 49.13; für Salz mit 1 H_2O 47.77).

¹ Z. anorg. Chem. 3, 323.

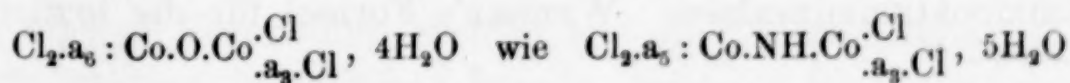
² Z. anorg. Chem. 16, 109.

kann man bedauern, daß die Analysen mit so minimalen Substanzmengen ausgeführt sind. Niemals wird 0.2, gewöhnlich weniger als 0.1, nicht selten weniger als 0.05, ja als 0.04 g verwendet, wodurch ja höchstens die Richtigkeit der ganzen Prozentzahlen verbürgt wird und jeder systematische Fehler der Methode, jeder Versuchsfehler, jede Verunreinigung der Substanz oder der Reagentien einen ungebührlichen Einfluß erhält. Glücklicherweise kann doch über die relative Zahl der verschiedenen Atome gewöhnlich kein Zweifel obwalten, nur über die Gegenwart oder die Abwesenheit von 1 Mol. Wasser ist man bisweilen unsicher. So wird in dem sauren Hydrosulfato-Imido-Oktamminsulfat 1 Mol. H_2O angenommen, aber die Bestimmungen von Co, N und H passen besser auf $2H_2O$, die Bestimmung von SO_4 ebenso gut auf wasserfreies Salz. Für das Chloridnitrat derselben Reihe wird gefunden, daß das neben Schwefelsäure getrocknete Salz bei 80° und 100° 2 und 2.7 % verliert. Trotzdem wird die Zusammensetzung auf das neben Schwefelsäure getrocknete Salz bezogen und das Salz als wasserfrei betrachtet. Für das nur einmal in reinem Zustande analysierte Nitrat derselben Reihe stimmt der gefundene Wasserstoff besser auf ein Salz mit 1 H_2O als auf ein wasserfreies. Umgekehrt ist die für SO_4 gefundene Prozentzahl 1.2 höher als für ein wasserfreies Salz. Obwohl nun die für Co und N gefundene Zahlen sehr gut auf ein wasserfreies Salz passen, kann es doch, bei den zu den Analysen angewandten geringen Substanzmengen, erlaubt sein, einen Zweifel zu hegen, ob das Salz doch nicht 1 Mol. H_2O enthalten sollte, was nämlich nur 2.8 %, auf fünf Bestandteile verteilt, beträgt. Jedenfalls scheint es sehr gewagt, mit WERNER daraus, daß dieses Salz wasserfrei ist, zu schließen, daß die zwei Kobaltatome nicht durch Sauerstoff verkettet sein können, sondern durch Imid verbunden sein müssen, und zwar sowohl in der betreffenden Salzreihe wie in den Imidooktamminsalzen.

Hätten wir nicht bessere Gründe, so könnte das Hydrosulfatonitrat ebensogut:

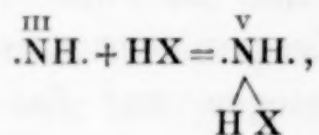


und das Imidooktamminkobaltchlorid ebensogut:



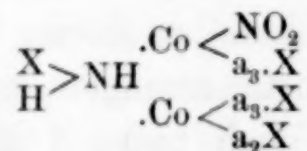
sein, wo (wie in den unten gegebenen Formeln) die Verteilung der Ammoniake doch arbiträr ist.

Was aber entschieden für die Imidbindung spricht, ist die Zusammensetzung der Hydronitrito-Imidooktamminsalze. Trotzdem daß sie sämtlich 1 Mol. Wasser haben, können sie nicht $O + 9 NH_3$ enthalten. Das geht nämlich aus dem Verhalten dieser Salzreihe sicher hervor, daß die Gruppe NO_2 , welche sie hält, an Kobalt gebunden ist. Ebenfalls spricht Alles dafür, daß in dieser Salzreihe beide Kobaltatome dreiwertig sind. Aber weder nach der älteren Theorie noch nach WERNER's Regel kann eine Atomgruppe $:Co.O.Co.NO_2$, mit oder ohne Ammoniak, mehr als drei Äquivalente elektronegatives Radikal binden. Diese Salzreihe hält aber vier. Daraus folgt mit Sicherheit, daß die Kobaltatome durch Imid verbunden sein müssen. Denn in der Imidgruppe kann der Stickstoff in Gegenwart von starken Säuren, welche bei der Darstellung dieser Salze immer vorhanden sein müssen, zu Fünfwertigkeit gesteigert werden:

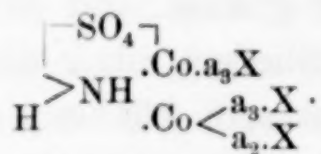


und dadurch die Konstitution der Hydronitro-Imidooktamminsalze ganz einfach in Analogie mit den Rhodo- und Erythrochromsalzen¹ gedeutet werden.

Hiernach werden die Hydronitro-Imidooktamminkobaltsalze:



und die Hydrosulfato-Imidooktamminsalze ganz analog:

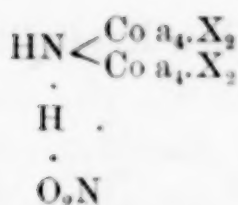


Wenn ich WERNER recht verstanden habe, fällt diese Auffassung, betreffend die Bindung des Schwefelsäurerestes, mit der von ihm angenommenen zusammen. Sie ist wesentlich dieselbe, welche die ältere Theorie zur Erklärung der Sulfato-, Oxalo-, Sulfitopentamminsalze annimmt.² Diese Erklärungsweise setzt aber einen divalenten Säurerest voraus. $(SO_4)^{II}$ substituiert hier $NO_2 + X$ in den Hydronitro-Imidooktamminsalzen. WERNER's Formel für die letzteren:³

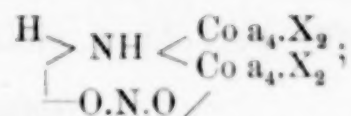
¹ Journ. pr. Chem. [2] 45, 279.

² Siehe oben S. 7 ff.

³ Z. anorg. Chem. 16, 116.



ist mir durchaus unverständlich. Ich vermute, daß die Formel so gedeutet werden soll:

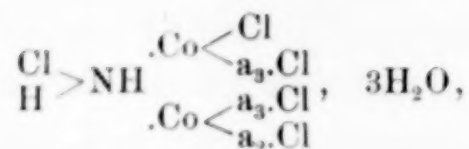


aber dann werden die Salze abgeleitet von einer unbekannten zwei-basischen Stickstoffsäure, HO.N.OH, mit zweiwertigem Stickstoff und haben mit den zahlreichen unter den Kobaltammoniaksalzen sonst bekannten Nitro- und Nitritverbindungen nichts Gemeinsames. Es wäre zu wünschen, daß WERNER sich hier ausführlicher ausgesprochen hätte. Denn auch die Analogie mit den Diamminkobalt-nitriten (selbst nach seiner Auffassungsweise) vermag ich nicht zu sehen.

Ich glaube, man muß zugeben, daß die ältere Theorie die Verhältnisse sowohl einfacher wie natürlicher erklärt, um so mehr als dadurch die Hydrosulfato- und Hydronitro-Imidooktamminsalze ganz analog mit den übrigen Imidooktamminsalzen werden, was ich nun versuchen will zu zeigen.

Beim Behandeln des Chloridnitrats der Hydrosulfato-Imido-oktamminreihe mit Salzsäure in der Wärme und Fällen mit Wein-geist wurde ein Produkt erhalten, das, mit Weingeist säurefrei ge-waschen, nach Auflösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure kleine, glänzende, blutrote Prismen lieferte. Sicherlich wurden auch diese mit Weingeist säurefrei gewaschen, obwohl es nicht ausdrück-lich erwähnt wird. Dieses Salz sollte Imidooktamminchlorid, $\text{NH}:\text{Co}.\text{a}_8\text{Cl}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ sein, und die Bestimmungen von Co, N und H passen auch ganz gut, doch ist die Wasserstoffbestimmung (durch Elementaranalyse) zu niedrig ausgefallen. Dagegen ist die Chlor-menge 6.3% zu hoch gefunden. „Da der zu hohe Chlorgehalt eine mechanische Verunreinigung des Chlorids vermuten liefs“, wurde aus Wasser umkrystallisiert und nun ein ähnliches Salz erhalten, dessen Analyse mit der obigen Formel des Chlorids stimmt. Nun ist die einzige Verbindung, welche nur die Chlorbestimmung, nicht aber die übrigen beeinflussen konnte, trockene Salzsäure, und eine Verunreinigung des Salzes mit 6 bis 7% davon geradezu undenk-bar. Das Ganze scheint mir deshalb in hohem Grade darauf zu

deuten, daß die ursprünglichen Krystalle ein saures Salz waren von der Formel:



folglich mit den Hydrosulfato- und Hydronitro-Imidooktamminsäuren ganz analog. Denn hierfür berechnen sich:

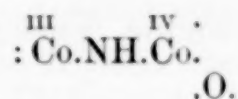
Gefunden:			
2Co	118	23.5	23.2
9N	126	25.2	25.4
5Cl	177.5	35.4	34.3
32H	32	6.4	6.8
3O	48	9.5	—
501.5		100.0	

Das Salz würde dann bei Umkrystallisation aus reinem Wasser 1 Mol. HCl verlieren und in das gewöhnliche Imidooktaminchlorid übergehen. Daß das eine Chloratom in dem letzteren Salz an Kobalt gebunden ist, wird dadurch wahrscheinlich, daß das Nitrat erst beim Behandeln des Chlorids mit heißer Silbernitratlösung chlorfrei erhalten werden kann. Ob auch andere Salze mit 5 Äquivalenten elektronegativen Radikal dargestellt werden können, muß dahinstehen. Die sonst untersuchten wurden erst nach Umkrystallisation aus oder Waschen mit Wasser analysiert. Es scheint daher möglich, daß auch sie aus hinlänglich sauren Lösungen saure Salze liefern können. Dafür spricht jedenfalls, daß man, wie WERNER¹ mitteilt, diese Salzreihe durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure in die Hydrosulfatoreihe überführen kann.

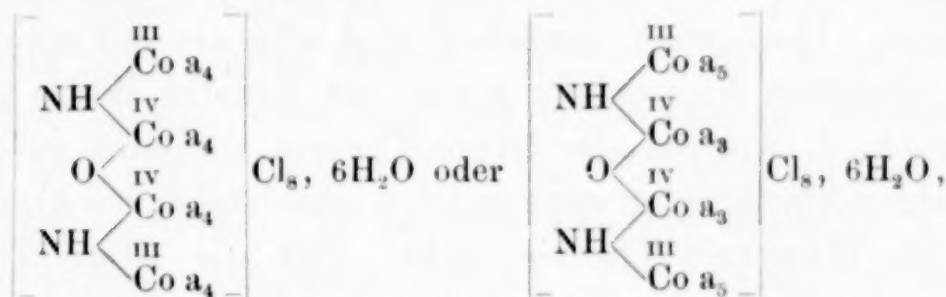
Die bisher erwähnten drei Salzreihen werden sämtlich direkt oder indirekt aus dem sogenannten Oxo-Diimidooktamminsäuren dargestellt. Durch Reduktion mit schwefeliger Säure geht das Oxo-Diimidonitrat in Hydrosulfatoimidonitrat über, welches wieder bei Erwärmen mit Salzsäure das Imidooktaminchlorid liefert. Ebenfalls gehen die Oxo-Diimidosalze bei gleichzeitiger Reduktion und Nitrierung mit salpetriger Säure in die Hydro-Nitro-Imidooktaminsäuren über, welche auch aus den Imidooktamminsäuren mit salpetriger Säure erhalten werden können. Daraus folgert WERNER: 1. daß die Oxo-Diimidosalze ihre Ammoniakreste auf dieselbe Weise gebunden halten wie die Hydrosulfato-, Hydronitro- und Imidooktamminsäuren;

¹ Z. anorg. Chem. 16. 115.

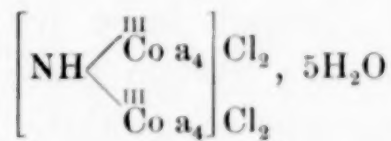
2. dafs in den Oxo-Diimidosalzen wenigstens das eine Kobaltatom vierwertig ist; und 3. dafs, da die Oxo-Diimidosalze auf 2 At. Co nur 4 Aequivalente elektronegatives Radikal enthalten, die eine Valenz des tetravalenten Kobaltatoms an Sauerstoff gebunden sein muss:



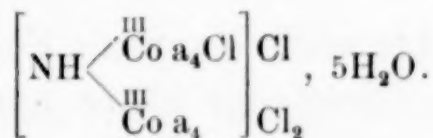
Hiergegen soll vorläufig nichts eingewendet werden. Alles zusammengenommen betrachtet WERNER für das Oxo-Diimido- und Imidooktamminchlorid folgende Formeln als die wahrscheinlichsten:



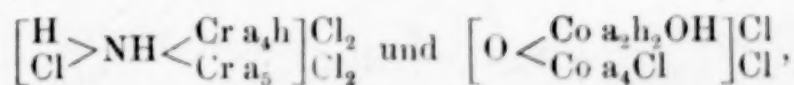
und



oder nach dem oben Angeführten wohl besser:



Es fällt hier sogleich auf, dafs in den ersten Formeln 2 und in der letzten das eine Kobaltatom mit der Koordinationszahl 5 auftritt. Darauf kann aber kein Gewicht gelegt werden, weil alle diese Salze wasserhaltig sind und es wohl möglich ist, dafs bezw. 2 oder 1 Mol. Wasser anders als die übrigen gebunden sind. Aber vergleicht man obige Formeln mit denen des hiernach analogen Rhodochromchlorids¹ und Rhodosokobaltchlorids,² nämlich (nach WERNER'S Theorie geschrieben):

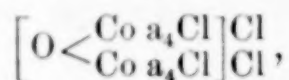


so mufs es ganz sonderbar scheinen, dafs keine seiner neuen Verbindungen beim Erhitzen mit Salzsäure Chloropentamminchlorid oder

¹ Journ. pr. Chem. [2] 25, 330.

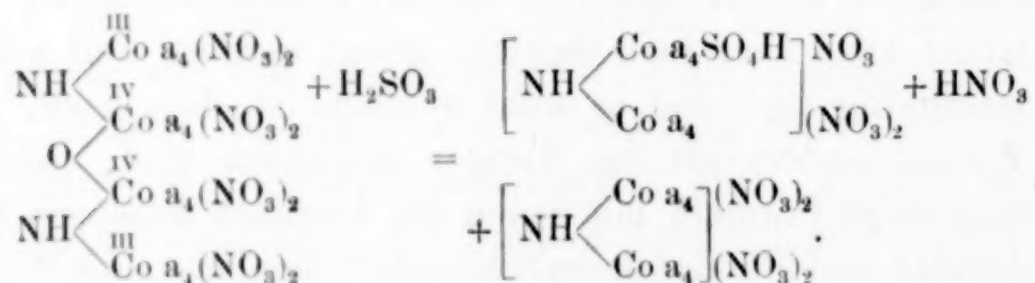
² Z. anorg. Chem. 16, 188.

Chloroaquotetramminchlorid liefert. Denn Rhodochromchlorid geht dadurch glatt in 2 Mol. Chloropentamminchlorid, und die Hälfte des Rhodosokobaltchlorids, welche analog mit Imidooktamminchlorid gebaut ist, geht eben so glatt in Chloroaquotetramminchlorid über. Ja sogar die beim Behandeln von Oxo-Diimidooktamminchlorid mit kohlensaurem Ammon entstehende Verbindung

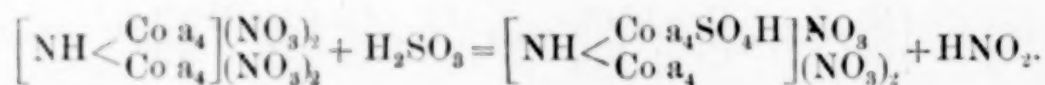


welche genau wie die eine Hälfte des Rhodosokobaltchlorids gebaut ist, kann mit Salzsäure erhitzt werden ohne Chloro-Aquotetramminchlorid abzuscheiden. Das ist nach WERNER's Theorie geradezu unbegreiflich. Denn nach derselben sind alle die mit einem Metallatom koordinierten Ammoniakke genau auf dieselbe Weise gebunden. Ein Unterschied, wie ihn die ältere Theorie annimmt zwischen der viergliederigen Ammoniakgruppe und den einzelstehenden Ammoniakken, existiert für WERNER's Theorie nicht. Für die ältere Theorie ist aber das obenerwähnte Verhalten von WERNER's neuen Salzen leicht erklärbar. Eben deshalb habe ich in diejenigen Formeln, welche nicht nach WERNER's System geschrieben sind, niemals die viergliedrige Ammoniakgruppe eingeführt. Nach allem handelt es sich nämlich hier um Verbindungen ganz neuer Art, welche dieselbe gar nicht enthalten.

Außerdem kann aber nach WERNER's Formeln das Oxo-Diimidooktamminnitrat durch schwefelige Säure nur zur Hälfte in Hydro-sulfato-Imidonitrat übergehen, die Hälfte muß als Imidooktamminnitrat zurückbleiben:



Es sei denn, daß die Salpetersäure die schwefelige Säure oxydiert:

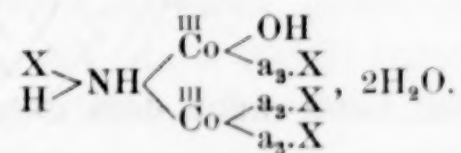


Überhaupt scheint es eigentümlich, wenn WERNER¹ von der „überraschend leichten Umwandlung der Oxo-Diimidosalze in Hydro-

¹ Z. anorg. Chem. 16, 117.

sulfatosalze durch Einwirkung schwefeliger Säure“ spricht, denn aus dem experimentellen Teil seiner Abhandlung¹ sieht man, daß das Produkt „noch nicht untersucht“ ist. Es „gleicht auffallend dem Nitrat der Sulfatoreihe und enthält auch Schwefelsäure“, weiteres weiß man davon nicht. Nur das ist sicher, das es bei geeigneter Behandlung mit Salzsäure in Imidooktamminchlorid übergeht. Experimentell ist also nur bewiesen, daß die Oxo-Diimido- und die Imidooktamminsalze ihre Ammoniak- auf dieselbe Weise gebunden halten. Aber ob die schwefelige Säure anders als auf die Salpetersäure des Oxo-Diimidonitrats reduzierend wirkt, weiß man nicht. Dadurch wird aber der einzige Grund für die Annahme vierwertigen Kobalts in dieser Salzreihe ganz unsicher. Das Verhalten der Salze selbst deutet nicht darauf. Während die Anhydrooxykobaltamminsalze — um nicht von den Oxysalzen zu sprechen — sich in reiner wässriger Lösung fast augenblicklich unter Sauerstoffentwicklung zersetzen, so zersetzt sich die wässrige Lösung von Oxo-Diimidonitrat allerdings schnell „unter Ammoniakgeruch und Abscheidung von Kobaltoxyd“, aber von Sauerstoffentwicklung wird nichts erwähnt. Von einem Nitrat mit höherem Wassergehalt heißt es sogar, daß es „durch Mischen der warmen Lösung mit Salpetersäure“ das wasserärmere Nitrat ausscheidet. Das deutet nicht auf vierwertiges Kobalt. Möglich ist allerdings die Gegenwart desselben in den Oxo-Diimidosalzen, sicher oder nur wahrscheinlich ist sie nicht.

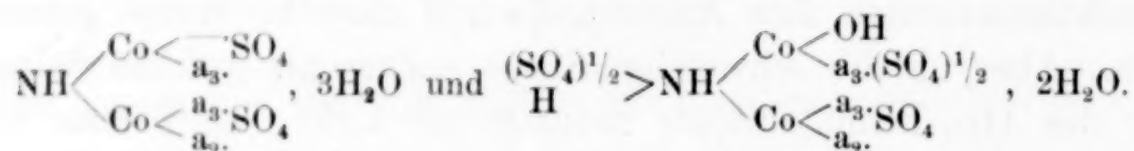
Ich will nun zeigen, wie leicht alles sich nach der älteren Theorie erklären läßt. Durch die Annahmen, welche wohl nach dem oben Angeführten wahrscheinlich sind, daß die Oxo-Diimidosalze gar nicht die viergliedrige Ammoniakgruppe und gar nicht vierwertiges Kobalt enthalten, kann man dieser Salzreihe eine weit einfachere Formel geben, und zwar eine solche, wo auch die Imidgruppe mit Säure verbunden ist, nämlich:



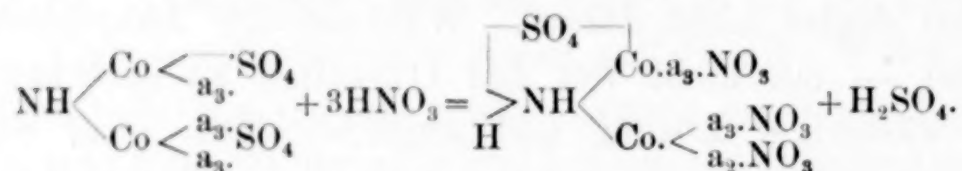
Sie stimmt mit den analytisch gefundenen Zahlen ebenso gut wie WERNER's Formel, bisweilen ein wenig besser, bisweilen ein wenig

¹ Z. anorg. Chem. 16, 138.

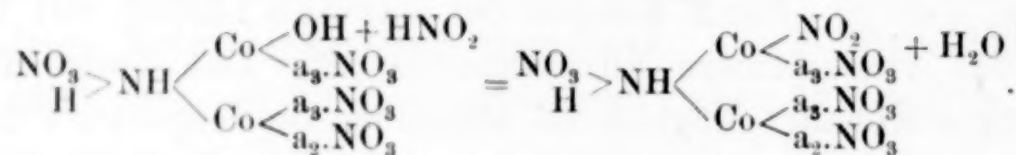
schlechter. Die Verteilung der zwei dreigliedrigen und der einen zweigliedrigen Ammoniakgruppe ist natürlich arbiträr, aber das Ammoniak ist genau wie in der für die Imidooktamminsalze gegebenen Formel gebunden. Mit dieser Konstitution der Oxo-Diimidosalze werden die zwei Bestandteile, welche WERNER so schön in VORTMANN's Fuscousulfat nachgewiesen hat, nämlich das rote Imidooktamminsulfat und das grüne Oxo-Diimidosulfat, isomer,¹ nämlich:



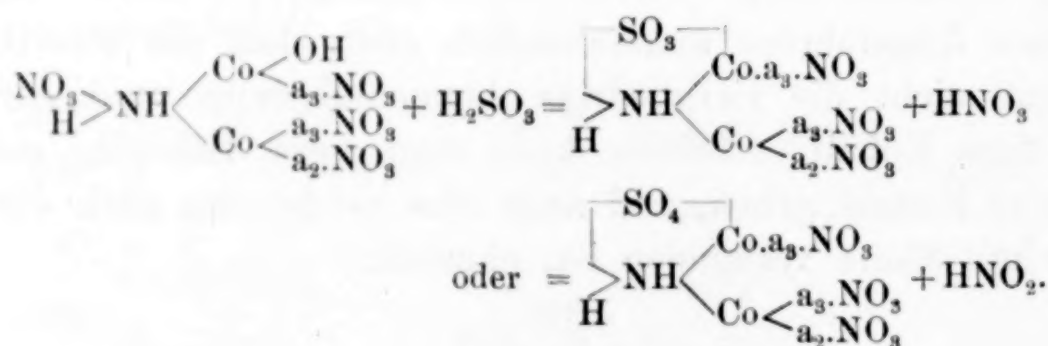
Das erste liefert mit Salpetersäure Hydrosulfatooktamminnitrat:



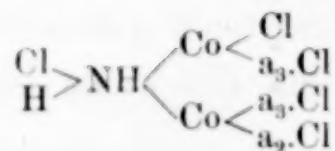
Das andere liefert durch einfache Doppelzersetzung mit Salpetersäure Oxo-Diimidonitrat. Dieses giebt mit salpetriger Säure einfach Hydronitrito-Imidonitrat:



Mit schwefeliger Säure liefert das Oxo-Diimidonitrat entweder Hydrosulfito- oder Hydrosulfato-Imidonitrat ohne oder mit Reduktion der Salpetersäure:

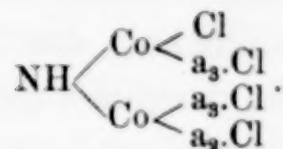


Mit Salzsäure geben beide nach dem oben (S. 18) Angeführten vermutlich zuerst saures

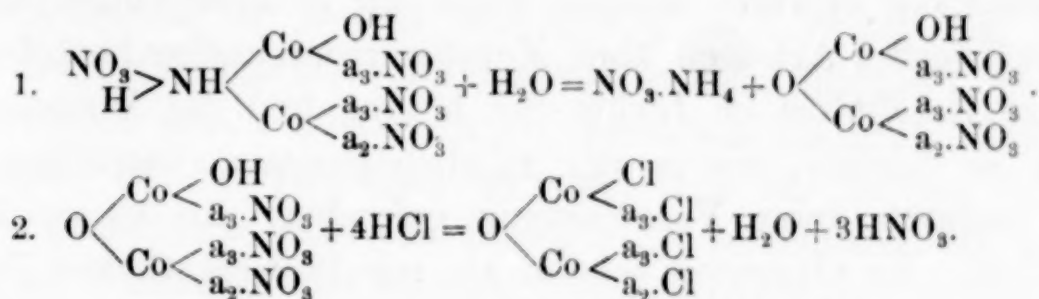


¹ Vergl. die *Z. anorg. Chem.* **16**, 112 zusammengestellten Analysenresultate.

und dann unter Abspaltung von Chlorwasserstoff normales Imido-oktamminchlorid:



Wenn Oxo-Diimidonitrat mit kohlensaurem Ammon und nachheriger Behandlung mit Salzsäure das anhydrobasische Oktamminchlorid liefert, hat man:



Alles erklärt sich somit auf die einfachste Weise, besonders auch dass keine der Verbindungen beim Erhitzen mit Salzsäure Chloropentammin- oder Chloro-Aquotetramminchlorid liefert.

Wenn das Imid der eigentlichen Imidooktamminkobaltsalze nur ausnahmsweise und wahrscheinlich nur in stark sauren Lösungen Säure bindet, während die Rhodo- und Erythrochromsalze nicht nur immer an Imid gebundene Säure halten, sondern sogar bei Einwirkung von Alkalien basische Salze bilden, in welchen der mit Imid verbundene Säurerest durch Hydroxyl ersetzt ist, so kann ich schwierig mit WERNER dieses verschiedene Verhalten einer *causa occulta* in den Metallen Kobalt und Chrom zuschreiben. Wahrscheinlicher kommt es mir vor, dass das ganze Radikal der Rhodo- und Erythrosalze durch die Gegenwart der zweimal vorhandenen viergliedrigen Ammoniakgruppe einen elektropositiveren Charakter bekommt als hier, wo wir nur mit zwei- und dreigliedrigen Ammoniakgruppen zu thun haben. Deshalb sind auch diejenigen Imido-oktamminkobaltsalze, welche nur die schwach elektronegativen Radikale OH und NO₂ enthalten, weit geneigter, Säure an Imid zu binden, als die, welche die stark elektronegativen Radikale Cl, NO₃ an Metall gebunden enthalten. Nur wenn ein divalenter Säurerest sich gleichzeitig mit Imid und Metall vereinigen kann, wie in den Hydrosulfato-Imidosalzen, haben solche Imidokobaltsalze auch Säure an Imid gebunden. Es wäre daher wohl möglich, dass die gepaarte salpetrige Säure H.(NO₂)₂,H¹ solche Salze bilden könnte. Vielleicht

¹ Siehe oben S. 5.

ist die nach BASELLI¹ mit Anwendung von Natriumnitrit und Essigsäure entstehende Verbindung eben ein solches Salz.

Die grosse Familienähnlichkeit der Melanosalze, welche nach der älteren Theorie auch die dreigliedrige Ammoniakgruppe enthält, mit den Imidooktamminsalzen verdient hervorgehoben zu werden. Auch sie spricht für die Gegenwart derselben Gruppe in den letzteren.

Mit einzelnen Ausnahmen, welche unten in einem anderen Zusammenhang erörtert werden, habe ich in dem Vorhergehenden fast alle neueren Arbeiten über Metallammoniaksalze berücksichtigt und ihre Ergebnisse im Lichte der älteren und der WERNER'schen Theorie so objektiv, wie es mir möglich gewesen, betrachtet, habe jedoch dadurch keine Veranlassung gefunden, die ältere Theorie aufzugeben. Im Gegenteil scheint sie mir in wesentlichen Punkten nicht geringe Vorzüge zu haben. Im folgenden behandle ich mehrere Verhältnisse allgemeinerer Natur, wo mir WERNER's Theorie, der älteren gegenüber, erhebliche Schwäche aufzuzeigen scheint.

Schon früh hat WERNER auf die Leitfähigkeit der Metallammoniaksalze grosses Gewicht gelegt. War doch seine erste Experimentalarbeit über diese Verbindungen² eben die Bestimmung ihrer Leitfähigkeit. Und immer kommt er in seinen theoretischen Auseinandersetzungen³ darauf zurück, daß diese Untersuchungen uns über die Zahl der in den Metallammoniaksalzen vorhandenen Ionen Auskunft gegeben und dadurch „eine direkte Konstitutionsbestimmung“ dieser Verbindungen geliefert haben. Gegen diese Darstellung der Sachlage habe ich schon früher⁴ in scherzender Form protestiert und wiederhole hier ernstlich meinen Protest. Für die weit überwiegende Zahl der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumammoniaksalze hatte ich bevor, und teilweise viele Jahre bevor WERNER sich überhaupt mit dieser Frage beschäftigte, auf chemischem Wege nicht nur die Zahl der Ionen dargelegt, sondern auch welche diese Ionen sind. Über die letztgenannte Frage kann die elektrische Leitfähigkeit überhaupt, der Natur der Sache zufolge, keinen Aufschluss geben; diese Frage kann nur auf chemischem Wege beantwortet werden, und erst diese Antwort kann über die Konstitution der Verbindung Aufschluss geben. WERNER's und

¹ *Z. anorg. Chem.* **16**, 157.

² *Zeitschr. phys. Chem.* (1893) **12**, 35.

³ Siehe z. B. *Z. anorg. Chem.* **17**, 82 ff.

⁴ Ebendasselbst **7**, 317.

MIOLATI's Leitfähigkeitsbestimmungen haben dagegen betreffend die Zahl der Ionen zu einer empirischen Regel geführt,¹ welche in den meisten Fällen auffallend gut mit dem zuvor auf chemischem Wege gefundenen Resultat stimmen. Wie rein empirisch jedoch diese Regel ist, ersieht man am besten daraus, daß sie gar nicht mit der in den wässerigen Lösungen dieser Verbindungen wirklich vorhandenen Anzahl von Ionen übereinstimmt. Die letztere Zahl hat bekanntlich EMIL PETERSEN² durch eine einwandfreie Methode gefunden, indem er sowohl den osmotischen Druck der Lösung mittels der Gefrierpunktsdepression wie ihre Leitfähigkeit, und zwar beide Größen soweit möglich unter denselben äusseren Umständen, bestimmte. Es hat sich dann gezeigt, daß die in den Lösungen wirklich vorhandene Zahl von Ionen ganz verschieden ist von der, zu welcher WERNER's und MIOLATI's empirische Regel geführt hatte. So ist die Ionenzahl für:

nach WERNER und MIOLATI:		nach E. PETERSEN:	
		$\mu_{25}^{\circ}, v=1000$	
$(\text{NO}_2)_2.\text{Co.a}_3.\text{Cl}$	2	115.8	3
$(\text{NO}_2)_2.\text{Co.a}_4.\text{NO}_3$ (Flavo)	2	106.2	4
$(\text{NO}_2)_2.\text{Co.a}_4.\text{NO}_3$ (Croceo)	2	98.3	4
$\text{Cl}_2.\text{Co.a}_4.\text{Cl}$	3—4	364.7	4
$\text{Cl}_2.\text{Co.en}_2.\text{Br}_3$ (Praseo) ³	2	135.3	3
$\text{Br}_2.\text{Co.en}_2.\text{NO}_3$ (Praseo)	3?	221?	4
$\text{Cl}_2.\text{Co.en}_2.\text{Cl}$ (Violeo)	2—3	175.7	4
$\text{Cl}_2.\text{Co.en}_2.\text{NO}_3$ (Violeo)	2—3	177.1	4
$(\text{NO}_2)\text{Cl.Co.a}_4.\text{Cl}$	3	251.1	4
$\text{CO}_3.\text{Co.a}_4.\text{Br}$	2	115.2	3

Nachher hat EMIL PETERSEN auf mein Ersuchen noch einige andere Metallammoniaksalze, welche ich sämtlich selbst dargestellt und analysirt habe, in dieser Beziehung untersucht. Seine Resultate erlaube ich mir hier mitzuteilen, um so mehr, als er daran einige Bemerkungen von nicht geringem Interesse geknüpft hat.

1. Dichrochlorid, $\text{Cl}_2.\text{Co.a}_3.\text{h.Cl}$. — Zu den Versuchen wurde reines, umkrystallisiertes⁴ Salz verwendet. Wegen der Unbeständigkeit der wässerigen Lösung wurde für jede der untersuchten Konzentrationen eine neue Lösung bereitet, mittels welcher der Gefrier-

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **14**, 507.

² Ebendasselbst **22**, 410.

³ en = Äthylendiamin.

⁴ *Z. anorg. Chem.* **17**, 475—476.

punkt und die Leitfähigkeit möglichst schnell bestimmt wurden. Die Zahlen repräsentieren daher sämtlich Anfangswerte. Gefunden wurde:

v	$\mu_0^{\circ\ 1}$
25	127.4
50	140.2
100	156.9
200	180.8
1600	219.5
3200	221.8

v	Beobachtete Depression	Molekulare Depression	i	$1 + (k-1)\alpha$ $k=5$
25	0.260	65.0	3.48	3.30
50	0.140	70.0	3.74	3.53
100	0.075	75.0	4.01	3.83
200	0.038	76.0	4.06	4.26

Es scheint somit, daß das Salz in wässriger Lösung nicht weniger als 5 Ionen enthält. Jedoch muß daran erinnert werden, daß die Bestimmung der maximalen Leitfähigkeit ($v=3200$) und damit die Berechnung des Dissoziationsgrades (α) wegen der Unbeständigkeit des Salzes, besonders in verdünnter Lösung, etwas unsicher (d. h. μ_{∞} eher zu hoch) ist. Die Versuche zeigen jedoch jedenfalls, daß das gelöste Salz wenigstens in 4 Ionen zersetzt ist.

2. Platosemidiamminchlorid, $\text{Pt}_{\text{Cl}}^{\text{a.a.Cl}}$.

v	$\mu_{25}^{\circ\ 2}$
1000 Anfangswert	5.4
Nach 15 Min.	8.6
25 „	9.2
45 „	12.8
90 „	20.8

3. Platosemidi-Äthylendiamminchlorid, $\text{Pt}_{\text{Cl}}^{\text{en.Cl}}$.

v	μ_{25}°
1000 Anfangswert	44.0
Nach 12 Min.	44.6
90 „	47.0
150 „	55.2

¹ Die gefundenen Werte stimmen annähernd mit denen von WERNER und MIOLATI (*Zeitschr. phys. Chem.* **14**, 518).

² Desgleichen.

4. Platinsemidiamminchlorid, $\text{Cl}_2\text{Pt}\begin{smallmatrix} \text{.a.a.Cl} \\ \text{.Cl} \end{smallmatrix}$

v	μ_{25}^0	
125	16.9	Nach 3 Stunden 36.1.
250	20.6	
500	24.0	
1000	27.3	

Mit einer anderen Lösung fand:

		PETERSEN:	WERNER und MIOLATI:	
v		μ_{25}^0		
1000	Anfangswert	25.6		6.99.
	Nach 5 Min.	32.0	Nach 2 Min.	9.02.
	15 „	39.6	4 „	11.04.
	30 „	53.3	7 „	14.62.
	60 „	79.2	10 „	16.63.
			15 „	20.52.

E. PETERSEN bemerkt, daß bei der Konzentration $v=125$ etwas Salz auskrystallisiert bei dem Gefrierpunkt der Lösung. Derselbe konnte daher nicht bestimmt werden. Für die Konzentration $v=250$ wurde die Depression $=0^0,014$ gefunden, eine Zahl, die ja nicht auf grofse Genauigkeit Anspruch machen kann. Danach würde die molekulare Depression $=24.0$ sein, und daraus berechnet sich $i=1.28$, somit doch erheblich höher als für einen Nichtleiter, was ja mit der gefundenen Leitfähigkeit gut stimmt. Letztere fand E. PETERSEN, wie oben ersichtlich, etwas höher als WERNER und MIOLATI. Aber noch gröfser ist der Unterschied zwischen EMIL PETERSEN's und WERNER's u. MIOLATI's Leitfähigkeitbestimmungen für:

5. Platinamminchlorid, $\text{Cl}_2\text{Pt}\begin{smallmatrix} \text{.a.Cl} \\ \text{.a.Cl} \end{smallmatrix}$. Hier fanden:

WERNER und MIOLATI:		
v		μ_{25}^0
1000	Anfangswert	3.52
	Nach 10 Min.	14.92
	20 „	23.88
	60 „	33.40

Dagegen fand:

PETERSEN:		
v	μ_{25}^0	
125	135.2	Nach $2\frac{1}{2}$ Stunden 135.3.
250	142.3	
500	155.5	
1000	180.0	
2000	204.9	
4000	242.3	

Mit einer direkt dargestellten Lösung fand er:

v		μ_{25}^0
1000	Anfangswert	62.0
	Nach 10 Min.	92.7
	20 „	111.8
	35 „	145.7
	60 „	187.7
	240 „	318.2

Mit einer dritten Lösung wurden gefunden:

v	μ_0		
250	116.5	Nach 4 Stdn. 103.6.	Nach 6 1/2 Stdn. 101.3.
500	123.5		
1000	128.5		
2000	128.6		
4000	128.6		

Die Gefrierpunktsdepression wurde mit derselben Lösung bestimmt wie die Leitfähigkeit bei 0°, und wie letztere möglichst bald nach der Darstellung der Lösung. Gefunden wurde:

v	Beobachtete Depression	Molekulare Depression	i	$1 + (k-1)\alpha$ für $k=4$
250	0.028	70.0	3.74	3.72

Danach sollte die Zahl der als Ionen wirkenden Radikale im Molekül 4 sein. Dazu, wie überhaupt betreffend die Bedeutung der Versuchsergebnisse für die Konstitutionsfrage, bemerkt nun E. PETERSEN folgendes:

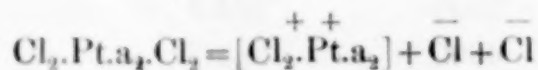
„Die Gleichung

$$i = 1 + (k-1)\alpha$$

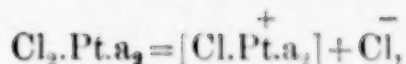
oder die Berechnung der Ionenzahl aus

$$k = \frac{i-1}{\alpha} + 1$$

setzt voraus, daß alle die als Ionen fungierenden Atome oder Radikale in gleichem Grad abgespalten sind. Das braucht ja indessen nicht notwendig der Fall zu sein, wenn $k > 2$, und ist es wahrscheinlich nicht in vorliegendem Falle. Sofern die Dissoziation in folgender Weise vor sich geht:

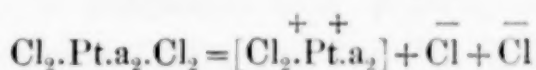


und dann:

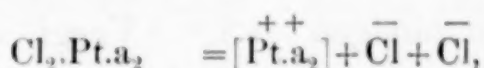


und sofern beide Prozesse vollständig sind (d. h. der Dissoziationsgrad in beiden Prozessen = 1), wird die absolute Zahl der Ionen in der Volumeinheit 4 mal die Zahl der Moleküle und die Gefrierpunktsdepression 4 mal die normale werden ($i=4$).“

„Wenn aber die Dissoziation in folgender Weise verläuft:



und nachher:

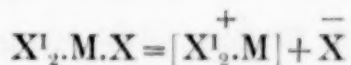


und wenn der erste Prozess vollständig, der andere nur zur Hälfte vor sich geht (d. h. wenn der Dissoziationsgrad des letzten = $1/2$), so wird offenbar die absolute Zahl der Ionen in der Volumeinheit dieselbe wie oben werden, nämlich

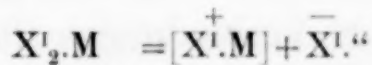
$$2n + \frac{n}{2} + \frac{3n}{2} = 4n,$$

somit auch die Gefrierpunktsdepression dieselbe sein, während doch jedes Molekül in dem ersten Falle 3 Chlorionen + den Komplex $[\text{Cl.Pt.a}_2]$, in letzterem dagegen 3 Chlorionen + die zwei positiven Komplexe, $[\text{Cl}_2.\text{Pt.a}_2]$ und $[\text{Pt.a}_2]$ bildet.“¹

„Eine ähnliche Betrachtung läßt sich für die früher untersuchten Kobaltverbindungen durchführen. Bedeutet M den positiven Komplex, X ein negatives Atom oder Radikal, so könnte eine Verbindung $\text{X}_2.\text{M.X}$ wohl auf folgende Weise dissoziiert gedacht werden:



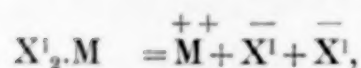
und



„Die GröÙe i könnte aber dann niemals größer als 3 werden, welcher Wert durch vollständige Dissoziation nach beiden Prozessen erreicht werden würde. Verliefe dagegen die Dissoziation auf folgende Weise:

¹ Da die Wanderungsgeschwindigkeit der in den zwei Fällen verschiedenen Radikalen verschieden sein kann, so braucht die Leitfähigkeit nicht notwendig dieselbe zu werden, doch wird der Unterschied wahrscheinlich kaum groß sein.

und dann:

$$X^1_2 \cdot M \cdot X = [X^1_2 \cdot M]^+ + \bar{X}^-$$


dann würde (vorausgesetzt, daß der erste Prozeß vollständig wäre) der Dissoziationsgrad des zweiten

$$\begin{aligned} > 1/2 & \text{ ergeben: } i > 3, \\ = 1/2 & \quad \quad i = 3, \\ < 1/2 & \quad \quad i < 3. \end{aligned}$$

„Für drei der untersuchten Kobaltammoniaksalze ist $i < 3$ gefunden worden,¹ für die übrigen > 3 .“ Vergl. oben S. 25.

„Es will mir daher scheinen, daß man sehr wohl annehmen kann, daß der Dissoziationsgrad in der Regel für die beiden Radikale X^1 gleich, aber verschieden von dem des Radikals X ist, entsprechend der besonderen und gewöhnlich gleichen Bindungsweise der zwei ersteren. Für Verbindungen, wo $i > 3$ ist, läßt sich dies wohl mit der Annahme vereinigen, daß alle 3 negativen Radikale in gleichem Grade abgespalten sind, die größere Wahrscheinlichkeit spricht doch für die oben ausgesprochene Vermutung, daß das eine zuerst, und zwar schon in der konzentrierten Lösung vollständig, die zwei anderen dagegen durch Verdünnung und Stehenlassen später und teilweise abgespalten werden.“

„Ganz unvereinbar scheinen dagegen die Versuchsergebnisse mit WERNER's Theorie zu sein.“

Auch mir kommt diese Erklärungsweise der Versuchsergebnisse ebenso interessant wie wahrscheinlich vor. Jedenfalls scheint die Sachlage für WERNER's Theorie eben nicht günstig zu sein. Unter den Metallammoniaksalzen finden sich einige, welche nach derselben notwendig Nichtleiter sein müssen und gar keine Ionen enthalten können. Die betreffenden Verbindungen sind: Triamminkobaltnitrit,² Dinitrotriamminkobaltchlorid,³ Platosemidiamminchlorid, Platosemidi-

¹ Für Karbonatotetramminbromid kann i nur < 3 sein.

² Von dieser Verbindung nahm WERNER früher (*Z. anorg. Chem.* 8, 174 ff.) 2 Modifikationen an und zog aus dieser Isomerie weitgehende Schlussfolgerungen. Nachdem ich die Frage eingehend untersucht habe (ebendasselbst 13, 175 ff.), scheint er diese Isomerie aufgegeben zu haben. Wenigstens spricht er nicht mehr von 2 Triamminnitriten, wo er die Nichtleiter zusammenstellt (ebendasselbst 17, 84).

³ Früher erklärte WERNER, und zwar in sehr kategorischen Ausdrücken (*Z. physikal. Chem.* 21, 224), dieses Salz für einen Nichtleiter, wie es nach seiner

Äthylendiaminchlorid, Platosamminchlorid, Platinsemidiamminchlorid und Platinamminchlorid. Nun haben die Versuche allerdings ergeben, daß Triamminkobaltnitrit und Platosemidiamminchlorid Nichtleiter sind. Dagegen zeigten Platosemidi-Äthylendiamminchlorid, Platosamminchlorid, Platinsemidiamminchlorid nach E. PETERSEN's oben angeführten Versuchen doch eine nicht ganz minimale Leitfähigkeit. Platinamminchlorid und Dinitrotriamminkobaltchlorid sind nach denselben entschieden gute Leiter. Von den 7 Verbindungen sind somit 2 Nichtleiter, 3 schlechte und 2 gute Leiter. Eben bei dem großen Gewicht, welches WERNER auf die Leitfähigkeit gelegt hat, scheint diese Sachlage für seine Theorie recht bedenklich.

Wie schon oben (S. 20) hervorgehoben, sind in WERNER's System alle die mit einem Metallatom verbundenen Ammoniake ganz auf dieselbe Weise gebunden. Ebenfalls sind alle die elektronegativen Radikale, welche er sich in den Oktaëderecken sitzend denkt, ganz gleich gebunden. Ich glaube doch, daß die thatsächlichen Verhältnisse bestimmt anzeigen, daß sich wesentliche Unterschiede vorfinden, sowohl zwischen den Ammoniaken gegenseitig, wie zwischen den coordinierten elektronegativen Radikalen gegenseitig.

So sind nach WERNER in den Hexamminsalzen Ma_6X_3 alle $6NH_3$ genau gleich gebunden. Es ist daher auch gar kein Unterschied zwischen den 3 elektronegativen Ionen. Nach meiner Theorie

.a.X
sind dagegen diese Salze $M.a.a.a.a.X$, und hier ist somit ein wesent-
licher Unterschied in der Weise, worauf das eine und die zwei
anderen X gebunden sind. Während WERNER's Theorie daher gar
keine Erklärung giebt von der hervortretenden Neigung dieser Salz-
reihe, Doppelsalze Ma_6XY_2 zu bilden, ist diese Neigung nach meiner
Theorie selbstverständlich, und die Erscheinung ist unstreitig so auf-
fallend, daß eine Erklärung von nöten erscheint. Nach den bisherigen
Untersuchungen können XY_2 nämlich sein: $(NO_3)(SO_4)$, $(NO_3)(PtCl_6)$,
 $Cl(PtCl_6)$, $(C_2O_4)^{1/2}(PtCl_6)$, $(PtCl_6)^{1/2}Cl_2$, $(HgCl_3)Cl_2$, $Br(SO_4)$, $Br(PtBr_6)$,
 $J(SO_4)$, $(PtCl_6)^{1/2}(SO_4)$, $(AuCl_4)(SO_4)$, $(AuBr_4)(SO_4)$, $(SO_4H)(SO_4)$,
 $(S_2O_8)^{1/2}(SO_4)$, $Cl(SO_4)$, $(J_4O_{11})^{1/2}Cl_2$ u. m. a.

Theorie auch sein muß. Jetzt, nach EMIL PETERSEN's Widerlegung (ebenda-
selbst 22, 413 f), scheint er diese Annahme aufgegeben zu haben. Wenigstens
führt er es nicht mehr unter den Nichtleitern auf (Z. anorg. Chem. 17, 84).

Auch andere Verhältnisse zeigen in dieselbe Richtung. Allerdings sind die Hexamminsalze gewöhnlich sehr beständige Verbindungen, welche nur ganz ausnahmsweise Ammoniak abgeben. Doch habe ich gezeigt, daß Hexamminchromchlorid und, obgleich langsam, auch Hexamminchrombromid beim Behandeln mit Salz- bzw. Bromwasserstoffsäure, $\text{NH}_3\cdot\text{Cl}$ und $\text{NH}_3\cdot\text{Br}$ mit Cl bzw. Br vertauschen unter Bildung von Chloro-, bzw. Bromopentamminchlorid. Daß der Prozess hier einhält, daß nicht auch das andere $\text{NH}_3\cdot\text{Cl}$ mit Cl substituiert wird, liegt zweifelsohne darin, daß einerseits das Chloropentamminchlorid eine gegen Säuren sehr beständige Verbindung ist, andererseits das Praseochromchlorid, welches hier entstehen sollte, gar nicht existenzfähig scheint. In der Kobaltreihe, wo das Praseschlorid sich findet, kann der Prozess leider nicht durchgeführt werden, weil das Hexamminkobaltchlorid durch Salzsäure nicht angegriffen wird. Indessen zeigt es sich eben in der Kobaltreihe, daß auch das andere $\text{NH}_3\cdot\text{Cl}$ weggenommen werden kann, indem das mit dem Chloropentamminchromchlorid ganz analoge

$\cdot\text{NO}_2$
Nitropentamminkobaltchlorid, $\text{Co}\cdot\text{a}\cdot\text{a}\cdot\text{a}\cdot\text{a}\cdot\text{Cl}$ (Xanthokobaltchlorid), bei
 $\cdot\text{a}\cdot\text{Cl}$

geeigneter Behandlung mit salpetriger Säure leicht das einzelnstehende

$\cdot\text{NO}_2$
 $\text{NH}_3\cdot\text{Cl}$ mit NO_2 vertauscht und dadurch in Croceochlorid, $\text{Co}\cdot\text{a}\cdot\text{a}\cdot\text{a}\cdot\text{a}\cdot\text{Cl}$,
 $\cdot\text{NO}_2$

übergeht, während das letzte Salz auch bei lange dauernder Behandlung mit salpetriger Säure nicht weiter verändert wird, außer insofern, daß es bei 24stündigem Erwärmen mit Natriumnitrit und Essigsäure teilweise vollständig zu Kobaltosalz zersetzt wird; was aber nicht ganz zersetzt wird, ist noch immer als Croceosalz zugegen. Für einen solchen Unterschied zwischen dem Verhalten der verschiedenen Ammoniake ist WERNER's Theorie außer stande, eine Erklärung zu geben. Auch bei längerer Einwirkung von kohlens. Ammon in der Wärme ver-

$\cdot\text{OH}_2\cdot\text{X}$
lieren die Aquopentamminsalze $\text{Co}\cdot\text{a}\cdot\text{a}\cdot\text{a}\cdot\text{a}\cdot\text{X}$ das $\text{OH}_2\cdot\text{X}$ und $1\text{NH}_3\cdot\text{X}$
 $\cdot\text{a}\cdot\text{X}$

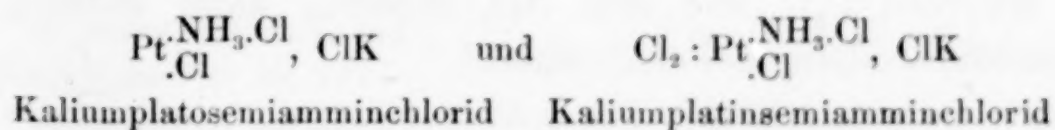
und gehen in Karbonatotetramminsalze, $\text{CO}_3:\text{Co}\cdot\text{a}\cdot\text{a}\cdot\text{a}\cdot\text{a}\cdot\text{X}$, über, wo die viergliedrige Ammoniakgruppe noch unversehrt ist. Dagegen ist die letzte so beständig, daß alle Verbindungen, welche ihr Ammoniak nur in dieser Form enthalten, in konz. Schwefelsäure gelöst werden können, und daß diese Lösungen beim Zutropfen von konz. Salzsäure fast quantitativ saures Praseosulfat geben, welches die

viergliedrige Ammoniakgruppe noch unversehrt enthält. Es ist zu bedauern, daß dieser Versuch nicht mit den oben (S. 18) erwähnten Imidooktamminkobaltsalzen gemacht wurde. Ich halte es für sicher, daß dadurch kein Praseosalz entsteht, eben weil diese Salzreihe nur 3- und 2 gliedrige Ammoniakgruppen enthält.

Ein anderer Unterschied zwischen den zwei einzelstehenden Ammoniaken in den Hexamminsalzen und den vier anderen zeigt sich darin, daß die zwei ersteren, ob auch nur indirekt (z. B. durch Chloropentamminchlorid und Karbonatotetramminsalz) mit OH_2 vertauscht werden können unter Bildung von Aquo- und Diaquosalzen. Dagegen scheinen Aquo- und Diaquosalze, welche OH_2 statt NH_3 in der viergliedrigen Ammoniakgruppe enthalten (Dichrokobaltsalze, Diaquopraseosalze), nicht durch direkte oder indirekte Substitution gebildet werden zu können. Zu ihrer Darstellung muß man von Verbindungen ausgehen, welche ursprünglich nur 3 oder 2 Mol. Ammoniak enthalten. Jedenfalls ist es ein sehr wesentlicher Unterschied zwischen diesen zwei verschiedenen Arten von Aquosalzen, daß nur die ersten, somit diejenigen, welche OH_2X an Metall gebunden enthalten, basische Salze mit OH_2OH statt OH_2X bilden können. Solche basische Salze können aus denjenigen Aquosalzen, welche OH_2 statt NH_3 in der viergliedrigen Ammoniakgruppe haben, nicht erhalten werden.

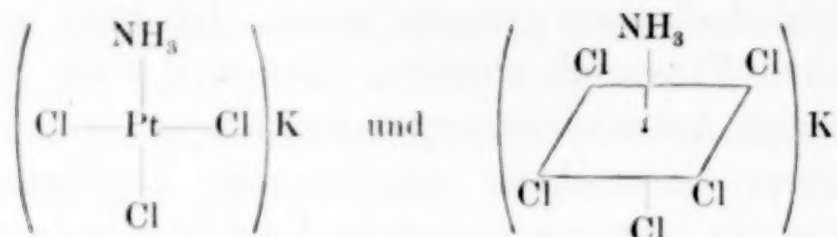
Ferner zeigen auch die Oxalopentamminkobaltsalze (und ähnliche Verbindungen; vergl. oben S. 8), welche nach meiner Theorie $\text{C}_2\text{O}_4\text{NH}_3\text{Co.a.a.a.a.X}$ sind, deutlich, daß hier das eine Ammoniak in anderer Weise als die übrigen gebunden ist, indem diese Salze eine ganz eigentümliche Neigung haben, mit einbasischen Säuren saure Salze von ungemeiner Beständigkeit zu bilden z. B. $\text{H.C}_2\text{O}_4\text{Co}^{\text{a.Br}}_{\text{a.a.a.a.Br}}$.

Auch sind es nicht nur die Ammoniak- und Wassergruppen, welche so einen verschiedenen Charakter zeigen. Dasselbe gilt von den elektro-negativen Radikalen, welcher nach WERNER in den Oktaëderecken gebunden sind. So hat COSSA¹ dargethan, daß die von ihm entdeckten merkwürdigen Salze:



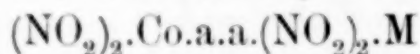
¹ Z. anorg. Chem. 14, 367.
Z. anorg. Chem. XIX.

sich nicht verhalten, wie sie nach WERNER's Theorie sollten. Nach derselben sollten sie nämlich nach den Formeln:



konstituiert sein und folglich beide alle ihre Chloratome auf dieselbe Weise gebunden haben. Im Gegenteil hat nun aber COSSA gefunden, erstens dafs z. B. in Kaliumplatosemiamminchlorid nur die zwei Chloratome schon in der Kälte durch Silbernitrat als Chlorsilber ausgeschieden werden, während das dritte in Verbindung mit dem Platin bleibt, dann aber, dafs das Platosalz bei geeigneter Behandlung mit Rhodankalium ein Rhodanid $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a.SNC} \\ \text{SNC} \end{smallmatrix}$, liefert, welches weder Kalium noch Chlor hält. Diese Reaktionen zeigen mit aller Sicherheit, dafs die ursprüngliche Verbindung ein Doppelsalz von $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a.Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ mit KCl ist, und dafs die drei Chloratome keineswegs auf dieselbe Weise gebunden sind.

Ebenfalls habe ich dargethan, dafs in den Diamminkobaltnitriten, welche nach WERNER's Theorie $\left(\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_2 \\ (\text{NO}_2)_4 \end{smallmatrix} \right) \text{M}$ sind und folglich alle 4 NO_2 gleich gebunden haben sollten, im Gegenteil dieselben paarweise auf verschiedene Weise gebunden halten. Allerdings hat G. RICHTER¹ vor kurzem versucht, diese meine Auffassung zu widerlegen, ist aber in seiner Beweisführung nicht glücklich gewesen. Er führt allerdings meine drei Gründe an, diese Salze als



zu betrachten, nämlich

1. dafs Ammoniak aus Ammoniumdiamminnitrit $2\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_2$ اسپaltet unter Bildung eines Flavosalzes;²
2. dafs Salzsäure aus dem Diamminnitritrest in Croceokobaldiamminnitrit 2HNO_2 اسپaltet;³
3. dafs Oxalsäure aus Ammoniumdiamminnitrit 2HNO_2 اسپaltet, während C_2O_4 die zwei NO_2 ersetzt, unter Bildung von Ammoniumdinitrodiamminkobaltoxalat.⁴

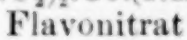
¹ *Z. anorgan. Chem.* 15, 243.

² Ebendasselbst 5, 156 und 182.

³ Ebendasselbst 13, 184 ff.

⁴ Ebendasselbst 11, 418 und 440.

1



2

² Ebendasselbst 15, 247.

³ Auch hier ist übrigens G

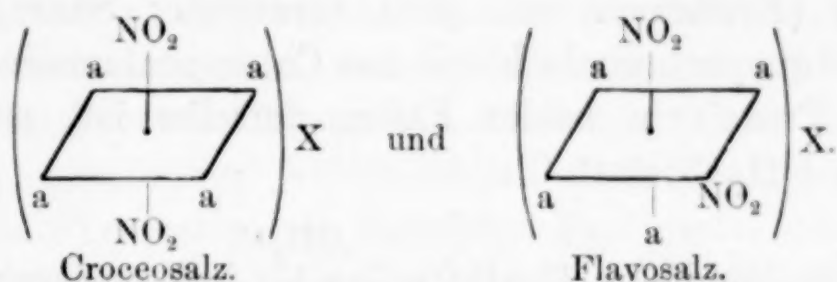
10⁴

Auch in Triamminkobaltnitrit soll nach WERNER's Formel $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_3 \\ (\text{NO}_2)_3 \end{smallmatrix} \right]$ die Bindungsart aller 3 Nitrogruppen genau dieselbe sein. Aber auch hier scheinen mir die Versuchsergebnisse entschieden dafür zu sprechen, daß die eine auf besondere Weise gebunden ist. Allerdings können durch Erhitzen des Salzes mit konz. Salzsäure alle 3 Nitrogruppen durch Chlor ersetzt werden unter Bildung von Dichlorid. Aber bei weniger eingreifenden Reaktionen wird nur die eine eliminiert. So liefert Triamminnitrit mit kalter halbkonzentrierter Salzsäure Dinitrotriamminchlorid, $(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NH}_3)_3 \cdot \text{Cl}$, und umgekehrt giebt Dinitrotriamminchlorid mit Natriumnitrit glatt Chlornatrium und Triamminnitrit. Ebenfalls giebt Triamminnitrit bei kurzem Erwärmen mit Ammoniak und Ammoniumnitrat: Flavonitrat, indem eine Nitrogruppe des Triamminnitrits durch $\text{NH}_3 \cdot \text{NO}_3$ ersetzt wird.

In einem ganz eigentümlichen Dilemma befindet sich WERNER's Theorie den Croceosalzen gegenüber. Daß die Isomerie dieser Salz-

und in der That gedeutet werden, will er die Sache prüfen durch Untersuchung einer Verbindung, welche gar keine Nitrogruppe enthält, und er wählt nun ein Rhodanid, nämlich REINECKE's Ammonium-Diamminchromrhodanid, und einige daraus dargestellte Verbindungen. Was aber für Verbindungen des Radikals NO_2 gilt, gilt ja in noch höherem Grade für die des Radikals CNS. Wie NO_2 bald als $\overset{\text{V}}{\text{N}}\text{O}_2$, bald als $\overset{\text{III}}{\text{O}}\text{N}:\text{O}$ auftritt, so tritt ja CNS bald als $\overset{\text{V}}{\text{S}}\text{N}:\text{C}$, bald als $\overset{\text{II}}{\text{N}}:\text{C}:\text{S}$ auf, und viele Doppelsalze der salpetrigen und der Rhodanwasserstoffsäure sind, nach allem zu urteilen, wieder auf etwas andere Weise als die Einzelsalze zu deuten. Hierzu kommt aber noch, daß wir aus der Existenz und dem Verhalten der Thiocyanursäure und der Isothiocyanursäure u. s. w. sicher wissen, daß drei mit einander verbundene Rhodanradikale sich zu einem dreiwertigen Ganzen vereinigen können, und zwar sogar wenigstens auf zwei verschiedene Weisen. Aus dieser besonderen Neigung könnte man sich dann wohl erklären, sowohl daß REINECKE's Salz, das 4 Rhodangruppen hält, nur die eine abspaltet, und daß die so entstehende Verbindung keine Ionen enthält. Eben was G. RICHTER widerlegen wollte, nämlich daß $(\text{NO}_2)_3$ als trivalentes Komplex auftreten kann, ist ja für $(\text{CNS})_3$ ganz gewöhnlich. Und wenn er eine Isomerie nachweist (die zwei Verbindungen $\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2(\text{CNS})_3$, welche er mit meiner Theorie unvereinbar hält, so trifft es sich im Gegenteil so, daß diese Verbindungen eben mit WERNER's Theorie unvereinbar sind, weil ein Oktaeder nun einmal nicht mehr als 6 Ecken hat, hier aber 7 Atomgruppen sind, welche alle mit dem Chromatom verbunden sein sollten. Näher auf die Deutung der zwei verschiedenen Aquosalze einzugehen, dazu finde ich keine Veranlassung. Sie fordern eine eingehendere Untersuchung, bevor sich überhaupt etwas über ihre Konstitution sagen läßt. Es ist ja nicht einmal sicher, daß sie Diaquoverbindungen sind. Ihr Verhalten gegen Metallsalze scheint wenigstens in ganz andere Richtung zu zeigen.

reihe mit den Flavosalzen durch einen Unterschied in den NO_2 -Gruppen bedingt ist, verneint er, im Gegenteil nimmt er eine Ortsisomerie an:

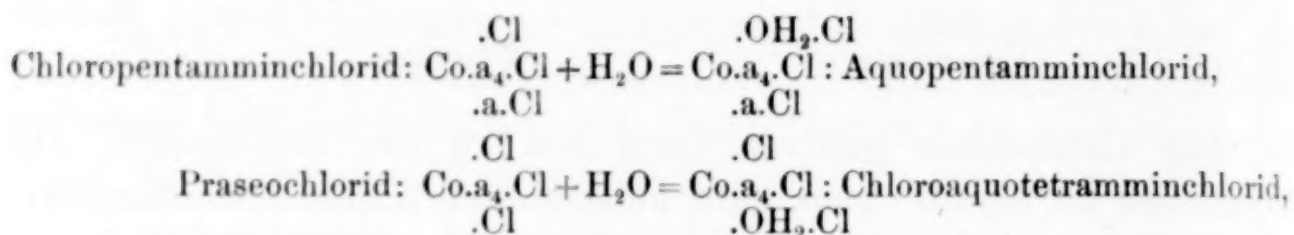


Die Croceosalze gehören nach ihm zu der Praseoreihe, die Flavosalze zu der übrigens ganz unbekannten Ammoniakvioleoreihe. Damit stimmt, daß Praseosalze bei Erwärmen mit salpetriger Säure in Croceosalze übergeben. Bei dieser Annahme bleibt aber unverständlich: 1. daß die zwei NO_2 -Gruppen in den Croceosalzen, obwohl identisch und, als dem Kobaltatom koordiniert, genau auf dieselbe Weise gebunden, sich gegen Säuren ganz verschieden verhalten, indem die eine dadurch sehr leicht eliminiert wird, die andere nicht; 2. daß selbst beim Kochen mit Salzsäure kein Praseosalz gebildet wird, und 3. daß im Gegenteil eben die Flavosalze beim Erwärmen mit Salzsäure Praseosalz in erheblicher Menge bilden.¹ Man könnte meinen, daß WERNER, ohne sonst sein System zu ändern, wohl auf diesem Punkt mit mir annehmen könnte, daß in den Croceosalzen das eine NO_2 eine Nitro-, das andere eine Nitritogruppe wäre, während die Flavosalze eine Dinitritogruppe enthielten. Dadurch würden allerdings obige Schwierigkeiten gehoben werden, aber zugleich würde eine Ortsisomerie zwischen den Croceo- und Flavosalzen ganz überflüssig werden, der einzige Grund zu der Annahme von Ammoniakvioleosalzen wegfallen, unter allen Kobalt-, Chrom-, Rhodium- und Iridiumammoniaksalzen nicht auch nur ein Salz sich vorfinden, das ein elektronegatives Radikal in einer Ecke des Quadrats hätte, die Möglichkeit solcher Verbindungen also in hohem Grade unwahrscheinlich und dadurch die Sachlage für WERNER's Theorie noch bedenklicher werden.

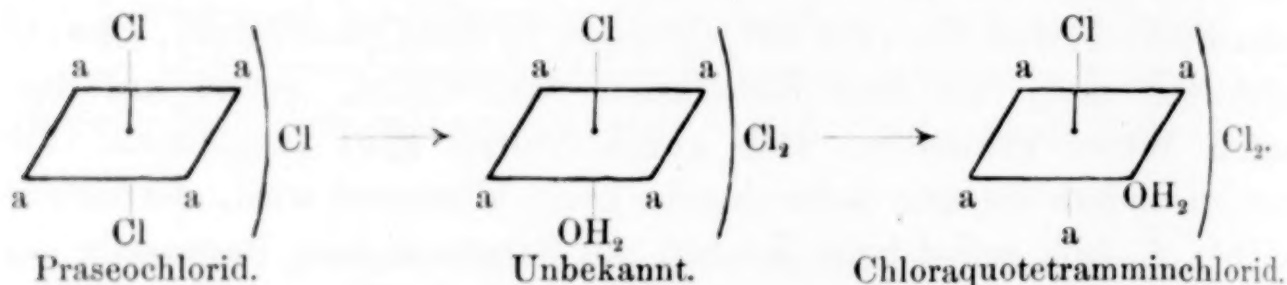
Aus dem eben angeführten Grunde haben die Ammoniakvioleosalze eine ungemeine Wichtigkeit in WERNER's Theorie, und er sucht daher ihre Existenz aufrecht zu erhalten selbst mit Aufopferung der Einfachheit. Schon oben (S. 110 unten) erwähnte ich, daß er früher Chloro-Aquotetramminchlorid zu der Praseoreihe rechnete,

¹ Z. anorg. Chem. 14, 408.

während er jetzt, nachdem ich gezeigt hatte, daß es mit salpetriger Säure Flavochlorid liefert, annimmt, daß es zu der Violeoreihe gehört. Obwohl es aus Praseochlorid entsteht unter genau denselben Bedingungen (Erwärmen mit ganz verdünnter Säure) und noch leichter wie Aquopentamminchlorid aus Chloropentamminchlorid, und obwohl der Prozeß in beiden Fällen derselbe ist, nämlich Substitution von OH_2Cl statt Cl :



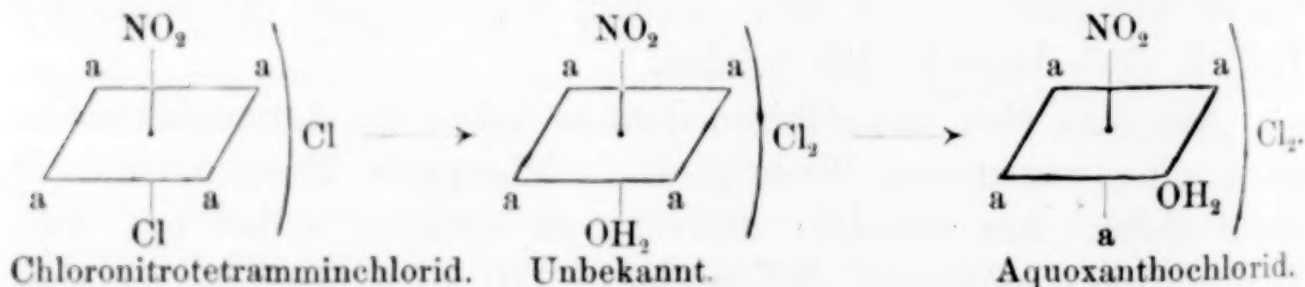
so soll das Salz nun¹ nach folgendem Schema gebildet werden:



Um die Existenz der Ammoniakvioleosalze aufrecht zu erhalten, muß WERNER also bei diesem einfachen Prozeß eine unbekannte Verbindung und die Umlagerung einer NH_3 - und einer OH_2 -Gruppe annehmen, für welche sonst nichts spricht.² Und solche unbekannte Verbindungen und solche Umlagerungen müssen überall, wo Praseo-

¹ Z. anorg. Chem. 15, 148.

² In einem ganz analogen Falle findet die angenommene Umlagerung thatsächlich nicht statt, und die „Eigentümlichkeit des Wassermoleküls, die Orthostellung zum negativen Radikal zu bevorzugen“ (Z. anorg. Chem. 15, 148), zeigt sich thatsächlich nicht. Chloronitrotetramminchlorid muß zu der Praseoreihe gehören, weil es so ausnehmend leicht aus Croceosalzen entsteht, und es geht mit der größten Leichtigkeit in Aquoxanthochlorid über. Wir sollten daher haben:



Aber das gebildete Aquoxanthochlorid giebt mit Natriumnitrit und Säure keineswegs Flavosalz, sondern die berechnete Menge Croceosalz. Eine Umlagerung kann somit nicht stattgefunden haben.

salze in andere Salzreihen übergehen, angenommen werden, z. B. wenn sie mit kohlenst. Ammon in Karbonatotetramminsalze,¹ oder wenn sie mit Oxalsäure in Oxalotetramminsalze,² oder wenn sie mit verdünntem Natron in basische Diaquotetramminsalze übergehen. Denn alle diese Salzreihen rechnet WERNER zu den Violeosalzen. Umgekehrt muß eine Umlagerung in entgegengesetzter Richtung und Bildung unbekannter Verbindungen als Übergangsglieder stattfinden, wenn Flavosalze mit Salzsäure Praseosalz, oder wenn alle sonstige Tetramminsalze beim Auflösen in konz. Schwefelsäure und Zutropfen von Salzsäure saures Praseosulfat bilden. Ich glaube, man muß zugeben, daß die ältere Theorie, welche bei allen diesen Prozessen keine Umlagerung und keine unbekannten Verbindungen braucht, wenigstens den Vorzug der Einfachheit hat.

Und trotz diesen zahlreichen Umlagerungen kann WERNER nicht die Existenz der Ammoniakvioleosalze beweisen. Er findet, daß Croceosalze aus Praseosalzen entstehen und daher zu derselben Reihe gehören. Aber er nimmt an, daß die mit den Croceosalzen isomeren Flavosalze aus einer mit den Praseosalzen isomeren, aber unbekannten Reihe Violeosalzen gebildet werden können, und aus dieser Annahme schließt er weiter, daß, da die Flavosalze aus Chloro-Aquotetramminsalzen entstehen, müssen die letzteren zu der Ammoniakvioleoreihe gehören. Das ist eine Schlussfolgerung, die auf einer Annahme beruht, aber kein Beweis. Thatsächlich kennt man kein mit Praseochlorid isomeres Violeochlorid und keine mit Chloro-Aquotetramminchlorid oder mit den übrigen, zu der Violeoreihe gerechneten Salzen isomere Praseoverbindungen.

Der eben angeführte Fall ist nun keineswegs der einzige, wo WERNER's Oktaëderformeln Isomerien verlangen, welche niemals beobachtet sind. Obgleich er die Vorstellung aufgegeben hat, daß die elektronegativen Ionen in verschiedenen Hauptschnitten seines Oktaëders liegen und dadurch Isomerien bedingen könnten, bleiben doch nicht wenige Fälle zurück, wo nach seiner Theorie Isomerien, welche die ältere Theorie nicht voraussetzt, und welche vollständig unbekannt sind, existenzfähig sein müßten. So sollten nach WERNER's Theorie:

¹ *Z. anorg. Chem.* **14**, 409.

² Ebendasselbst **11**, 430.

1. Alle Verbindungen $(Ma_4X_2)Y$, alle Verbindungen $(Ma_4R)Y$ und alle Verbindungen $(MX_{4a_2})R$ in zwei Modifikationen vorkommen, somit Ammoniakpraseosalze, Dinitrotetramminsalze, Karbonatotetramminsalze, Oxalotetramminsalze, Sulfitotetramminsalze,¹ Diamminnitrite. Nur von den Dinitrotetramminsalzen sind zwei isomere Reihen bekannt, deren Isomerie jedoch, was sogleich näher erörtert werden soll, wahrscheinlich auf andere Weise erklärt werden muß.

2. Die Verbindungen $(Ma_4h_2)X_3$ sollten in zwei Formen existieren. Man kennt nur die Diaquotetramminsalze.

3. Von Verbindungen $(Ma_3hCl_2)X$ und $(Ma_3(NO_2)_2)Cl$ sollten drei isomere Formen existieren. Man kennt von den ersten mit Sicherheit (vergl. S. 3) nur die Dichrosalze und nur ein Dinitrotriamminchlorid. Das Triamminnitrit sollte in zwei Formen existenzfähig sein. Nach meinen eingehenden Untersuchungen² über diesen Punkt glaube ich sicher, daß nur eine vorkommt.

4. Alle Verbindungen $(Ma_4hX)Y_2$ und $(Ma_4XY)Z$ sollten in zwei isomeren Modifikationen vorkommen, so die Chloro-Aquotetramminsalze, die Aquoxanthosalze, das Chloronitrotetramminchlorid. Keine derselben sind in mehr als einer Modifikation bekannt.

5. Es sollten sich fünf isomere Reihen Dichloro-Diaquodiamminsalze und ebenfalls fünf isomere Reihen Dinitro-Diamminoxalate befinden. Nur eine von jedem ist bekannt.

Dagegen ist nach WERNER's System jetzt nur eine Reihe Nitropentamminsalze möglich, es sei denn, daß er mit mir einen Unterschied zwischen Nitro- und Nitritverbindungen annimmt. Aber zwei sind bekannt, nämlich die Xantho- und die Isoxanthosalze.³ Nun ist allerdings die Art, in der sich WERNER über denselben ausspricht,⁴ nämlich daß „man unwillkürlich zur Annahme gedrängt wird, in diesen beiden Salzreihen analoge Verbindungsreihen zu erblicken“, nicht klar, kann jedoch wenigstens so gedeutet werden, daß auch er sie als analog betrachtet, nur mit einem Unterschied in den NO_2 -Gruppen. Daß nun wirklich ein derartiger Unter-

¹ Ganz abgesehen von den Isomerien, welche durch die verschiedene Funktion der schwefligen Säure als $HO.SO.OH$ und als $H.SO_2.OH$ bedingt sein können; denn solche sind auch nach der älteren Theorie möglich.

² *Z. anorg. Chem.* **13**, 172.

³ Ebendasselbst **5**, 169. 172 ff.

⁴ *Zeitschr. phys. Chem.* **14**, 513.

schied besteht, finde ich nach folgenden Versuchen in hohem Grade wahrscheinlich. Wird ganz frisch dargestelltes Isoxanthochlorid mit normaler Schwefelsäure einen Augenblick ganz schwach erwärmt, so löst es sich, unter Entwicklung von salpetriger Säure, in Gestalt von gewöhnlichem Roseosulfat. Die Lösung giebt mit H_2PtCl_6 und mit $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ die gewöhnlichen Roseosulfatreaktionen, und die Fällungen sind fast ganz vollständig. Ebenso löst sich frisches Isoxanthochlorid unter Entwicklung von salpetriger Säure bei ganz kurzem und schwachem Erwärmen mit sehr verdünnter Salzsäure. Die Lösung enthält Roseochlorid und wird auf gewöhnliche Weise durch Ferridcyankalium und unter Abkühlung mit konz. Salzsäure gefällt. Der letzte Niederschlag ist Roseochlorid und geht, mit der Flüssigkeit einige Minuten im Wasserbade erhitzt, vollständig in Chloropentamminchlorid über. Hiernach kann es kaum zweifelhaft sein, daß die Isoxanthosalze Nitritopentamminsalze sind, und es wird dadurch überaus wahrscheinlich, daß die isomeren, aber weit beständigeren Xanthosalze als Nitropentamminsalze aufzufassen sind. Aber wenn dem so ist, sehe ich nicht ein, warum nicht der nämliche Unterschied zwischen den zwei NO_2 -Gruppen in den Croceosalzen auf derselben Ursache beruhen sollte. Auch Croceochlorid entwickelt schon beim Kochen mit normaler Salzsäure die eine NO_2 -Gruppe als salpetrige Säure und geht in Aquoxanthochlorid über. Ja bloß beim Erhitzen von 1 g Croceochlorid mit 4 ccm normaler Salzsäure, 6 ccm Salmiaklösung (1:15) und 10 ccm Wasser eben bis zum Lösen des Salzes entwickelt sich Stickstoff in reichlicher Menge, die Flüssigkeit wird dunkelrot und erstarrt fast beim Erkalten durch auskristallisierendes Aquoxanthochlorid. Weder Krystalle noch Mutterlauge enthält Croceochlorid in erkennbarer Menge. Sowohl die Lösung der Krystalle wie die Mutterlauge werden durch Ammoniumoxalat fast vollständig gefällt (Croceosalze geben mit diesem Reagens keinen Niederschlag). Mit verdünnter Salpetersäure geben beide keine Nadeln von Croceonitrat,¹ sondern beim Stehen Aquoxanthonitrat in kleinen Oktaëdern. Aus beiden scheidet Ammoniumsulfat (1:5) keine quadratische Tafeln von Croceosulfat, sondern rhomboidale Tafeln von 62° , somit Aquoxanthosulfat aus.

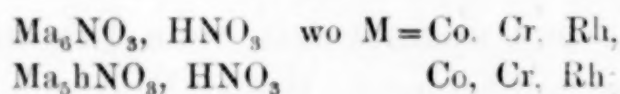
Es ist daher vermeintlich unzweifelhaft, daß das eine NO_2 in den Croceosalzen als Nitritogruppe vorhanden ist. Dann aber werden

¹ Vergl. *Z. anorg. Chem.* 17, 471 und 472 unten.

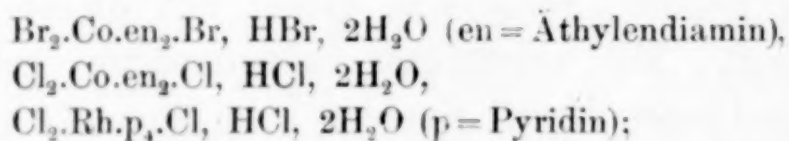
die Flavosalze, welche einen solchen Unterschied zwischen den 2 NO₂-Gruppen nicht zeigen, indem die letzteren durch Salzsäure schon in der Kälte und noch leichter in der Hitze¹ gleichzeitig eliminiert werden, natürlich als Dinitrito- oder vielleicht als Dinitrotetramminsalze aufzufassen sein.

Auch in diesen Beziehungen, nämlich betreffend die Zahl der Isomeren und die Erklärung der Isomeren der Nitropentammin- und Dinitrotetramminsalze scheint mir die ältere Theorie besser mit den Thatsachen zu stimmen als die WERNER's.

Wenn aber die letztere somit zahlreiche Verbindungen verlangt, welche nie beobachtet sind, und für deren Existenz eigentlich nur WERNER's Theorie spricht, so giebt es andererseits zahlreiche Verbindungen, welche thatsächlich existieren, und welche diese Theorie nicht erklären kann. Die Schwierigkeiten, welche das Dinitrotri- amminchlorid, die Sulfato-, Oxalo-, Sulfitopentamminsalze (bezw. Tetramminsalze), die HOFMANN'schen thiokohlensauren Salze, die Oxy- und Anhydrooxykobaltamminsalze, die verschiedenen Imidooktamminsalze, die Dinitrodiamminoxalate, die Diamminnitrite, die Croceo- und Flavosalze für WERNER's Theorie darbieten, habe ich oben erörtert. Aber außerdem giebt es noch andere Metallammoniaksalze von den hier zu betrachtenden Reihen, von welchen es mir gar nicht klar ist, wie sie sich überhaupt nach seiner Theorie deuten lassen. So die sauren Hexammin- und Aquotetramminnitrate²



so die sauren Bromo- und Chloro-Äthylendiamminpraseosalze und ein entsprechendes Rhodiumpyridinsalz:³



so das saure Flavonitrat⁴ und ein entsprechendes Kaliumsalz, das ich vor kurzem beschrieb:⁵

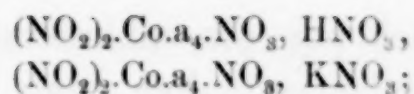
¹ *Z. anorg. Chem.* **14**, 408.

² *Journ. pr. Chem.* [2] **44**, 63.

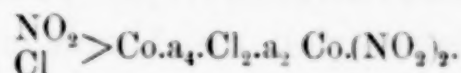
³ Ebendasselbst **39**, 24. 25; **41**, 444.

⁴ *Z. anorg. Chem.* **5**, 166.

⁵ Ebendasselbst **17**, 473.



so das Chloronitrotetrammin-Dinitrodiamminchlorid:¹



Besonders scheint auch die Verbindung $[(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot \text{a}_2]_2 \text{C}_2\text{O}_4$,² man betrachte sie nun als Dinitrodiammin-Oxalat oder als Dinitrodiammin-Dinitrodiamminoxalat, gar nicht mit WERNER's Theorie vereinbar zu sein. Er hat allerdings versucht, das Salz in sein System einzuzwängen,³ aber das geschieht so, daß er annimmt, C_2O_4 nehme in den Oxalopentamminsalzen eine, in den Oxalotetramminsalzen zwei und in dem Dinitrodiamminoxalat vier Koordinationsstellen ein. Es ist klar, daß man mit solchen Annahmen alles mögliche beweisen kann. Dasselbe gilt von der Art, wie G. RICHTER⁴ das von O. NORDENSKJÖLD dargestellte $\text{Cr} \cdot \text{a}_2(\text{OH}_2)_2(\text{CSN})_3$ und eine von RICHTER selbst dargestellte isomere Verbindung erklären will. Um sie nämlich in WERNER's System einzubringen, nimmt er einfach an, ohne auch nur einen Grund dafür anzuführen, daß hier 2 Wassermoleküle als eines wirken. Solche ganz willkürlichen Annahmen entziehen sich einer ernsten Kritik, und wie G. RICHTER überhaupt eine solche Behauptung aufstellen kann, ist fast unbegreiflich, da NORDENSKJÖLD sie für seine Verbindung schon experimentell widerlegt hat,⁵ indem er nachgewiesen hat, daß das eine der zwei Wassermoleküle durch Piperidin und Äthylendiamin und beide durch Anilin ersetzt werden können. Denn obwohl ich in der Polemik gegen die ältere Theorie der Metallammoniaksalze viele sonderbare Schlusfolgerungen gewöhnt bin, kann ich doch kaum glauben, daß man behaupten will, daß auch 2 Mol. Anilin oder 1 Mol. Wasser + 1 Mol. Piperidin „bimolekular“ wirken und 1 Mol. NH_3 oder 1 Mol. Wasser ersetzen können.

Aber zu diesen Verbindungen, welche für WERNER's Theorie ernste, und in den meisten Fällen wohl kaum überwindliche Schwierig-

¹ *Z. anorg. Chem.* **13**, 183 f.

² Ebendasselbst **11**, 451.

³ Ebendasselbst **14**, 26.

⁴ Ebendasselbst **15**, 269.

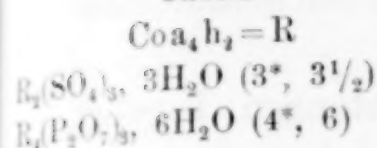
⁵ Ebendasselbst **1**, 139 f.

keiten darbieten, gesellen sich nun die zahlreichen wasserhaltigen Salze. Ich will mich nicht dabei aufhalten, daß eine große Zahl der gewöhnlichsten Salze (Chlorkalium, Salpeter, Soda, Glaubersalz, gewöhnliches Natriumphosphat, Natriumpyrophosphat, Borax, Natriumthiosulfat, Kupfervitriol, Eisenvitriol, die Alaune u. s. w.) entweder gar nicht oder nur durch sehr gewagte Hypothesen sich in WERNER's System einordnen lassen, sondern mich nur an die hier zu besprechenden Metallammoniaksalzen halten. Ich muß diese Salze so kurz wie möglich anführen, um einen Begriff zu geben einerseits davon, wie zahlreich derartige Fälle sind, andererseits von der Unmöglichkeit, dieselben in WERNER's System hineinzubringen, selbst mit so gewagten Hypothesen, wie das $(H_2O)_2$ „bimolekular“, oder daß SO_4, H_2O als SO_4 wirken kann. In nachfolgender Zusammenstellung bezeichnen die in Parenthese zugefügten Zahlen die Wassermoleküle, welche bei 100° weggehen; diejenigen, welche mit einem Stern versehen sind, bezeichnen die, welche schon neben Vitriolöl entweichen.¹

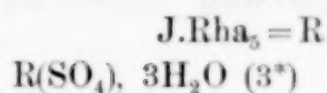
1. Hexaminsalze.		2. Aquopentamminsalze.	
$Ma_6 = R$		$Ma_5h = R$	
RCl_3, H_2O	$M = Cr(1^*), Rh(1^*)$	$R_2\overset{Cl_4}{(PtCl_6)}, 2H_2O$	$M = Co(3)$
$R_2\overset{Cl_4}{PtCl_6}, 2H_2O$	$Co(1), Cr(1)$	$R_2\overset{Cl_2}{(PtCl_6)}, H_2O$	$Co(3)$
$R_2\overset{Cl_2}{(PtCl_6)_2}, H_2O$	$Co(0), Rh(0)$	$R_2(PtCl_6)_2, 6H_2O$	$Co(5)$
$R_2(PtCl_6)_2, 6H_2O$	$Co(3), Co(3), Rh(3)$	$R(HgCl_3)_2, H_2O$	$Co(2), Cr$
$R(HgCl_3)_3, H_2O$	$Co(0^*), Cr(0^*)$	$R_2\overset{Br_2}{(PtBr_6)_2}, 2H_2O$	$Co(4), Cr(4)$
$R_2\overset{Br_2}{(PtBr_6)_2}, 2H_2O$	$Co(1)$	$R_2(PtBr_6)_3, 4H_2O$	$Co(4)$
$R_2(PtBr_6)_3, 4H_2O$	$Cr(4)$	$R\overset{OH}{(S_2O_6)}, H_2O$	$Co(2), Cr(2)$
$R_2(SO_4)_3, 5H_2O$	$Co(4), Cr(4^*), Rh(4)$	$R_2(SO_3)_3, H_2O$	$Co(1 \text{ bei } 80^\circ)$
$R(PO_4)_3, 4H_2O$	$Co(4), Cr(4^*), Rh(4^*)$	$R_2(SO_4)_3, 3H_2O$	$Co(4), Cr(4), Rh(4^{1/2})$
$R_2(PO_4H)_3, 4H_2O$	$Co(3)$	$R\overset{(NO_3)}{PtCl_6}, H_2O$	$Co(1), Rh(1)$
$R_4(P_2O_7)_3, 20H_2O$	$Co(15^*)$	$R\overset{OH}{PO_4H}, H_2O$	$Co(2)$
$R_2(P_2O_7Na)_3, 23H_2O$	$Co(22), Cr(21^*), Rh(22)$	$R_2(PO_4H)_3, 4H_2O$	$Co(5), Rh(5)$
$R_2(C_2O_4)_3, 4H_2O$	$Co, Cr(0^*)$	$R_4(P_2O_7)_3, 12H_2O$	$Co(6^*)$
$Men_3 = R$		$R_2(P_2O_7Na)_2, 23H_2O$	$Co(23), Rh(23)$
$RCl_3, 3H_2O$	$M = Co(3)$	$R_2(C_2O_4)_3, 4H_2O$	$Co(0^*)$
$R_2(PtCl_6)_3, 12H_2O$	$Co(12)$	$R_2\overset{(C_2O_4)}{(PtCl_6)_2}, 6H_2O$	$Co(6)$

¹ a = NH_3 , h = OH_2 , en = Äthylendiamin, p = Pyridin.

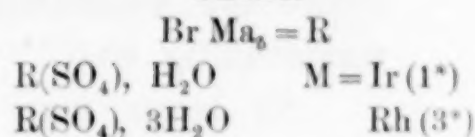
3. Diaquotetramminsalze.



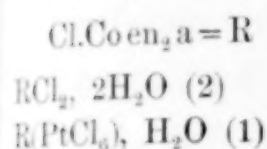
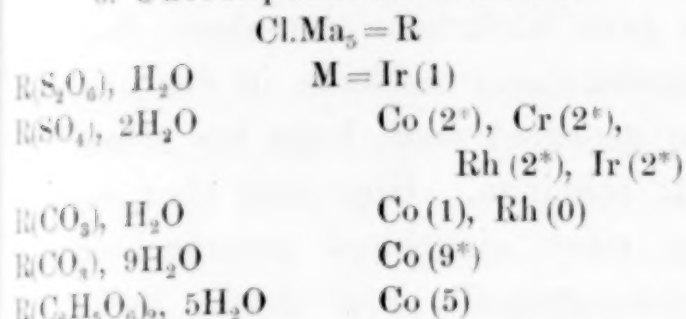
4. Jodopentamminsalze.



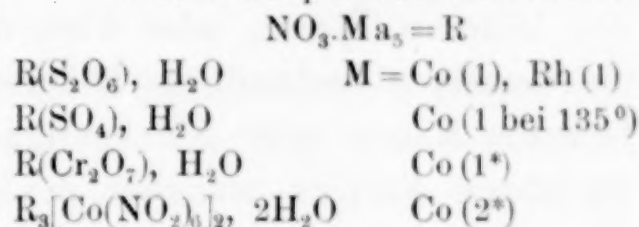
5. Bromopentamminsalze.



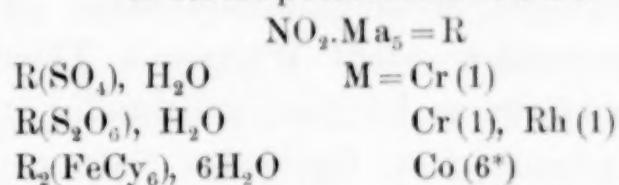
6. Chloropentamminsalze.



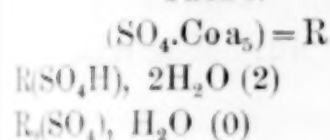
7. Nitratopentamminsalze.



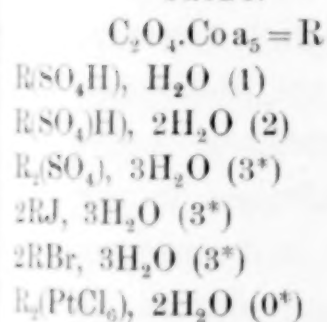
8. Nitropentamminsalze.



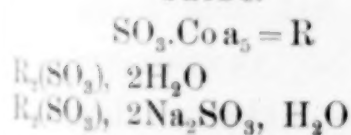
9. Sulfatopentamminsalze.



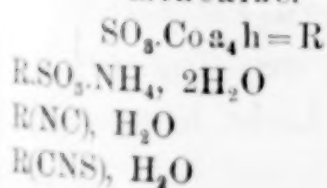
10. Oxalopentamminsalze.



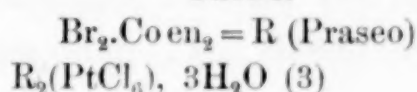
11. Sulfitopentamminsalze.



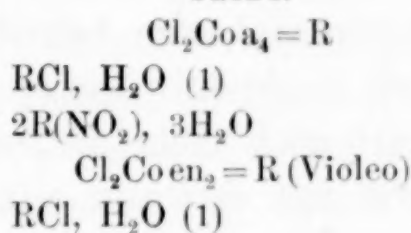
12. Sulfitoaquotetramminsalze.



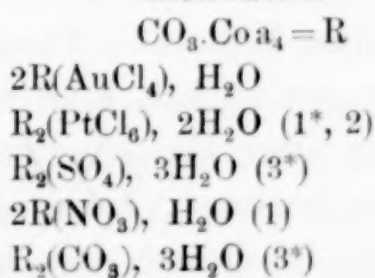
13. Dibromotetramminsalze.



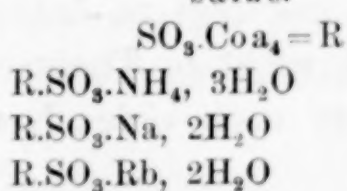
14. Dichlorotetramminsalze.



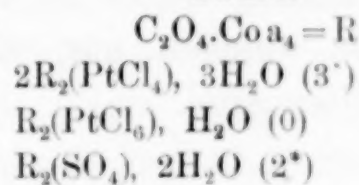
15. Karbonatotetramminsalze.



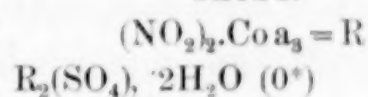
16. Sulfitotetramminsalze.



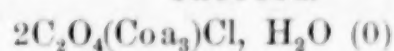
17. Oxalotetramminsalze.



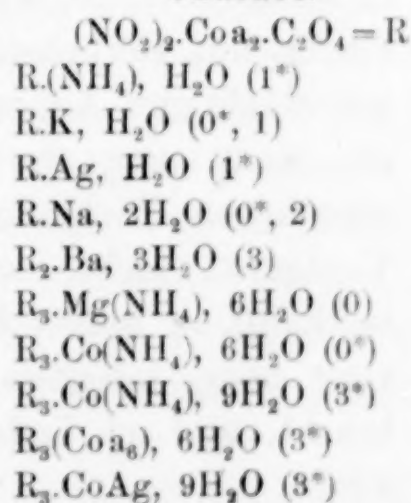
18. Dinitrotriamminsalze.



19. Oxalotriamminchlorid.



20. Dinitrodiamminoxalate.

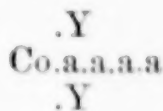
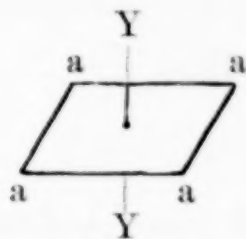


Um nicht diese Liste unnötig zu verlängern, lasse ich die complexen Metallammoniaksalze weg, unter welchen doch sehr viele wasserhaltig sind.

So lange man sich mit allgemeinen Betrachtungen begnügt über den engen Zusammenhang zwischen den ammoniak- und wasserhaltigen Salzen, oder über die Ableitbarkeit der wasserhaltigen Salze von höheren Typen, oder über die ganz natürliche Annahme, daß die einzelnen Bestandteile höherer molekularer Gebäude in den einfachsten Raum- oder Flächenfiguren geordnet sind, kann bei einem flüchtigen Anblick manches denkbar scheinen. Hier sind aber die verschiedensten wasserhaltigen Salze einer eingehend untersuchten Gruppe Metallammoniaksalze zusammengestellt, und dieser Reihe gegenüber steht WERNER's Theorie mit ihrem Anspruch, dieselbe erklären zu können, vollständig machtlos, indem, soweit ich zu sehen vermag, fast für jedes Salz eine neue Hypothese nötig ist. Ich glaube, daß es besser ist, mit der älteren Theorie eine Aufgabe, welcher unsere bisherigen Kenntnisse noch nicht gewachsen sind, vorläufig liegen zu lassen, als allerlei Möglichkeiten zu diskutieren, von welchen nur so viel gewiß ist, daß sie eben nur Möglichkeiten sind.

Ich habe nun die ältere Theorie mit WERNER's System, insofern dasselbe die Metallammoniaksalze betrifft, von allen wesentlichen Gesichtspunkten und so objektiv wie es mir möglich gewesen, verglichen, und ich bin jetzt noch mehr als früher davon überzeugt, daß BLOMSTRAND's Theorie mit den von mir angebrachten Änderungen immerhin am besten alle thatsächlichen Verhältnisse in der Chemie der Metallammoniaksalze in Übereinstimmung mit unserem ganzen chemischen Lehrgebäude erklärt. Es war mir darum zu thun, die Frage zu prüfen eben WERNER's Theorie gegenüber. Denn er ist der Einzige, welcher versucht hat, eine neue Theorie durchzuführen mit Berücksichtigung aller Einzelheiten. Er hat sich nicht mit flüchtigen Andeutungen begnügt, womit gar nichts anzufangen ist, wenn man sie auf die in dieser und früheren Arbeiten besprochenen Verbindungen anwenden will. Er hat außerdem das Verdienst, nicht nur durch manche treffende und geistreiche Bemerkung zu neuen Arbeiten angeregt zu haben, sondern hat selbst viele neue, interessante und wichtige Thatsachen an den Tag gebracht, und ich hoffe, daß er noch vieles Neue ans Licht bringen wird.

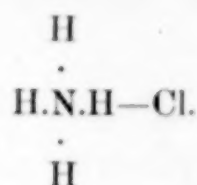
Die schwache Seite seiner Theorie ist die Oktaëderformel. Vergleicht man dieselbe mit dem Ammoniumradikal meiner Formeln:



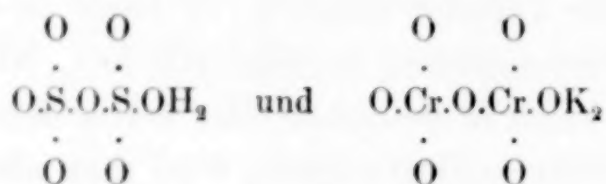
so sind sie einander äußerst ähnlich. Y kann in beiden durch NH_3 , OH_2 oder ein elektronegatives Radikal (Cl , NO_2 , NO_3 u. s. w.) ersetzt werden. Ebenfalls kann in beiden 1 oder 2 von den 4a durch OH_2 ersetzt werden. Bei näherer Betrachtung wird man aber finden, daß fast alle in dieser Arbeit nachgewiesenen Schwächen der WERNER'schen Theorie sich darauf zurückführen lassen, daß er die 6 Plätze in seinem Oktaëder gleichwertig annimmt, während die ältere Theorie eben ihre Stärke darin hat, daß sie das nicht thut, sondern einen bestimmten Unterschied zwischen ein-, zwei-, drei- und viergliedrigen Ammoniakgruppen festhält. Obgleich nun die Oktaëderformel zweifellos ursprünglich der Ausgangspunkt für WERNER's ganze Theorie der anorganischen Verbindungen war, so scheint sie nicht eine notwendige Konsequenz derselben zu sein, so wie er sie später entwickelt hat. Vielmehr scheint die Oktaëderformel den Charakter von etwas Zufälligem oder Willkürlichem zu haben und außerdem in sich selbst einen Widerspruch zu enthalten. Wenn 1 Atom Chlor oder ein anderes elektronegatives Radikal z. B. mit dem trivalenten Kobaltatom koordiniert gedacht wird und nicht eine Valenz desselben absättigt, so ist es unverständlich, warum das so gebildete Radikal $\text{Co} \cdot a_5 \text{Cl}$ nur zweiwertig ist, sich nur mit zwei elektronegativen Ionen verbindet und nicht ebenso gut wie $\text{Co} \cdot a_6$ dreiwertig wirkt. Sättigt das Chloratom andererseits eine Valenz des Kobaltatoms, so ist es nicht koordiniert, denn die koordinierten Atomgruppen ändern ja nicht die Valenz des Metallatoms. Dann versteht man allerdings, daß das Radikal $\text{CoCl} \cdot a_5$ nur zweiwertig ist, aber es kann nun gar kein Oktaëder zu stande kommen, denn es sind in diesem Falle nur 5 koordinierte Atomgruppen vorhanden. Notwendig für WERNER's System ist die Oktaëderformel nun jedenfalls nicht, wie ich jetzt zeigen will, indem ich nur die Konsequenzen ziehe von seinen eigenen Betrachtungen in der Abhandlung über Oxysalze und Molekülverbindungen.¹ Er betrachtet hier Salmiak als eine koordinierte Ver-

¹ Z. anorg. Chem. 9, 382.

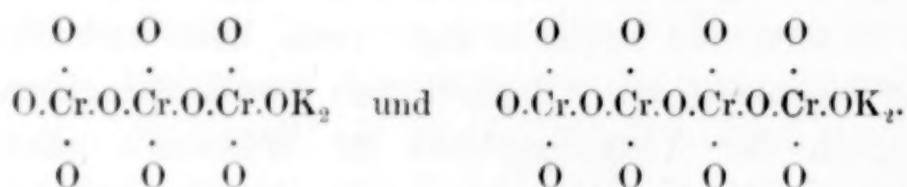
bindung, wo das elektronegative Ion nicht direkt an Stickstoff gebunden ist:



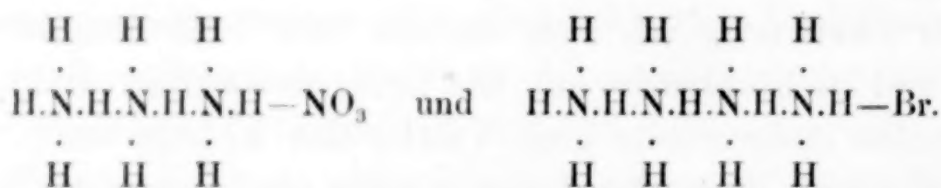
In derselben Arbeit faßt er Pyroschwefelsäure und Kaliumdichromat als



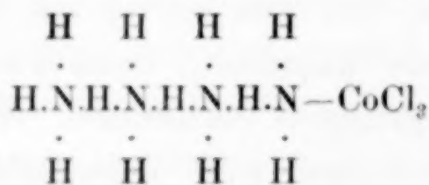
auf, und man darf sicher meinen, daß er auch MITSCHERLICH's Kaliumtrichromat und SIEWERT's Kaliumtetrachromat auf dieselbe Weise auffasst, somit als:



Wir haben hier eine Auffassungsweise, die vielfach an BERZELIUS' Formeln, $2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, $2\text{CrO}_3 + \text{K}_2\text{O}$, $3\text{CrO}_3 + \text{K}_2\text{O}$, $4\text{CrO}_3 + \text{K}_2\text{O}$, erinnert. Aber von BERZELIUS zu BLOMSTRAND ist der Weg gewöhnlich nicht lang. In Übereinstimmung mit obiger Auffassung der polychromsauren Salze darf man wohl annehmen, daß WERNER auch die Verbindungen 3NH_3 , HNO_3 von KURILOFF¹ und 4NH_3 , HBr von TROOST und BACKHUIS-ROOZEBOOM auf dieselbe Weise auffasst, also:



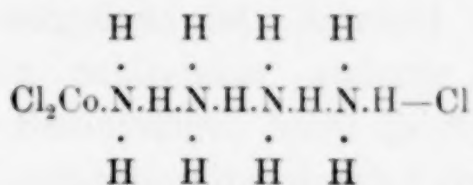
Konsequent hiermit würde es sein, z. B. Praseokobaltchlorid als



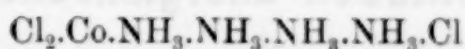
aufzufassen, also an CLAUS' Anschauung von den Metallammonialsalzen erinnernd. Da doch in diesem Salze nur 1 Chloratom Ion ist,

¹ Zeitschr. phys. Chem. 25, 108.

und die Ordnung natürlich gleichgültig ist, so wird Praseochlorid, immer in Übereinstimmung mit WERNER's obiger Deutung der di- und trichromsauren Salze, als



aufgefasst werden können, eine Annahme, die vielfach an meine Praseochloridformel:



erinnert, aber gar nichts mit der Oktaëderformel Gemeinschaftliches hat. Vielleicht werden WERNER's und meine Theorien somit doch in eine höhere Einheit aufgehen.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, September 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Sept. 1898.

Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen.

Von

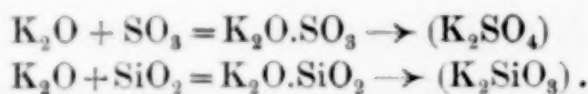
ALFRED WERNER.

XV. Abhandlung.

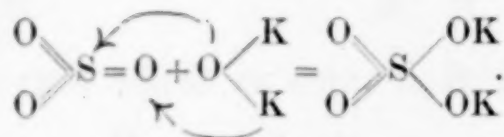
Über Chlorosalze.¹

Unter Verbindungen zweiter Ordnung verstehen wir solche, die durch Vereinigung von Verbindungen erster Ordnung (einfacher Moleküle, wie Oxyde, Chloride, Bromide, Sulfide u. s. w.) entstehen.

So sind z. B. die Sauerstoffsalze Verbindungen zweiter Ordnung, weil sie durch den Zusammentritt zweier Verbindungen erster Ordnung, nämlich zweier Oxyde, gebildet werden:



Die Valenzlehre erklärt die Bildung der Sauerstoffsalze bekanntlich, unter Zuhilfenahme der Zweiwertigkeit des Sauerstoffs, durch die Fähigkeit der zweiwertig gebundenen Sauerstoffatome in Hydroxylgruppen oder substituierte Hydroxylgruppen überzugehen, also z. B. die Bildung des Kaliumsulfates nach folgendem Schema:



Dieser scheinbar so einfachen und klaren, aber dennoch unrichtigen Erklärung der Salzbildung haben wir es zuzuschreiben, daß die Konstitutionslehre der anorganischen Verbindungen im

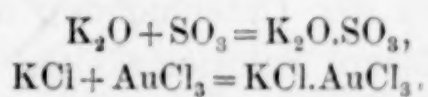
¹ Die vorliegende Mitteilung ist zuerst in der *Vierteljahrsschr. d. Nat.-Ges.* in Zürich, Jahrg. 41, 1896, S. 254, veröffentlicht worden. Die hier erfolgende Publikation möge als Einleitung zu Mitteilungen dienen, die experimentelles Material zur Begründung der gegebenen Entwicklungen bringen sollen.

Anfangsstadium stehen geblieben ist. Dadurch, daß diese Erklärung einerseits auf der Zweiwertigkeit des Sauerstoffs und andererseits auf der leichten Beweglichkeit bestimmter damit verbundener Radikale aufgebaut ist, entzieht sie den Erörterungen über die Konstitution zahlreicher anderer Verbindungen zweiter Ordnung, die diesen Bedingungen nicht genügen, so z. B. den Erörterungen über die Konstitution der durch Vereinigung von Fluoriden, Chloriden, Bromiden, Jodiden u. s. w. sich bildenden Verbindungen, die notwendige Grundlage, weil die in den Thatsachen so klar zu Tage tretende Analogie mit den Sauerstoffverbindungen durch die Valenzformeln nur gezwungen und unvollständig wiedergegeben wird. Infolgedessen werden heute alle Verbindungen, deren Konstitution die Valenzlehre nicht in irgend einer Weise nach ihrem allgemeinen Formelschema entwickeln kann, einfach als nebensächliche Verbindungen oder Molekülverbindungen auf die Seite gestellt.

So finden wir denn, daß die Konstitution von mehr als $\frac{2}{3}$ aller anorganischen Verbindungen noch ganz unklar ist, und ich glaube deshalb, daß wir uns über kurz oder lang dazu bequemen werden müssen, das Gebäude unserer Theorien so umzubauen, daß alle Verbindungen darin ihren Platz finden und nicht ganze Klassen einfach ausgeschlossen werden.

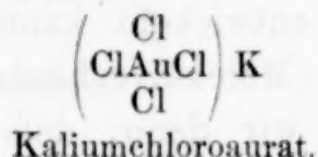
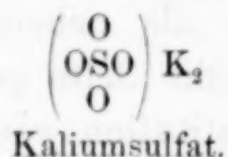
Betrachten wir ohne vorgefaßte Meinung die Verbindungen zweiter Ordnung, so erkennen wir sofort, daß die Gesetze ihrer Bildungen sie in so nahe Beziehung bringen zu den Sauerstoffsalzen, daß ohne weiteres ihre Zugehörigkeit zur gleichen Verbindungsklasse zugegeben werden muß. Es mag dies hier im speziellen für die durch Vereinigung von Chloriden entstehenden Verbindungen nachgewiesen werden.

Wie sich zwei Oxyde, z. B. K_2O und SO_3 , mit einander vereinigen, unter Bildung eines Salzes, Kaliumsulfat, genau so vereinigen sich die beiden Chloride KCl und $AuCl_3$, indem eine neue Verbindung entsteht, der keine Theorie ihre analoge Bildung absprechen kann:



Bezeichnen wir, in chemischem Sinne, Kaliumsulfat als ein Salz, so muß diese Bezeichnung unbedingt auch dem Kaliumgoldchlorid zukommen; das erstere ist ein Sauerstoffsalz, das letztere ein Chlorosalz: Kaliumchloroaurat; beide Salze sind Verbindungen zweiter Ordnung.

Wenn nun die Bildung des Kaliumsulfats in der Weise vor sich geht, daß der Sauerstoff des Kaliumoxyds in direkte Bindung mit dem Schwefelatom des Schwefeltrioxyds tritt, so ist nicht einzusehen, warum das Chlor des Chlorkaliums bei der Vereinigung des letzteren mit Goldchlorid nicht in direkte Bindung mit dem Goldatom treten sollte. Die Valenzlehre verneint bekanntlich diese Möglichkeit, doch konnte dieselbe durch den Versuch in verschiedenen Fällen sicher nachgewiesen werden.¹ Wir sehen uns deshalb gezwungen, diesen Standpunkt der Valenzlehre zu verlassen und sämtliche Verbindungen zweiter Ordnung als gleiche Konstitution darbietende und nach denselben Gesetzen sich bildende chemische Verbindungen in eine Klasse einzureihen, wodurch sich für die oben erwähnten Beispiele folgende Strukturformeln ergeben:



Die Zahl der Chlorosalze ist fast größer als diejenige der Sauerstoffsalze, und ihre eingehendere Betrachtung rechtfertigt sich um so mehr, als diese Verbindungen, weil nur Doppelsalze, bis jetzt meist nur eine nebensächliche Behandlung erfahren haben. In neuester Zeit haben allerdings die Arbeiten von REMSEN, H. L. WHEELER, H. L. WELLS und ihren Schülern einen systematischen Ausbau des ganzen Gebietes angebahnt. Doch sind bis jetzt nur die Alkalisalze und Ammoniumsalze einigermaßen vollständig untersucht worden, und ich werde mich deshalb in den folgenden Betrachtungen auf diese beschränken, um so mehr, als ihre relativ einfache Zusammensetzung sie am geeignetsten zu einer einleitenden Arbeit auf diesem Gebiete erscheinen läßt.

Die Salze der organischen Ammoniumbasen schließen sich andererseits so eng an die Salze des Ammoniums an, daß die Berücksichtigung derselben uns viel brauchbares Material zu unseren Entwicklungen bieten wird.

Der Darstellung und der Untersuchung der Chlorosalze stellen sich im allgemeinen größere Schwierigkeiten entgegen, als es bei den Sauerstoffsalzen der Fall ist. Dies wird im wesentlichen dadurch bedingt, daß viele der als Säureanhydride von Chlorosäuren wirkenden Chloride in wässriger Lösung dissoziiert, und zwar dann in den meisten Fällen elektrolytisch dissoziiert sind, was bei den

¹ Zeitschr. phys. Chem. 12, 48.

entsprechenden Anhydriden von Sauerstoffsäuren nicht der Fall ist. Mit der Dissoziation der Chloride ist sehr oft eine Hydratbildung verbunden, z. B. $\text{CoCl}_2 + x\text{H}_2\text{O} = \text{Co}(\text{OH}_2)_2^+ + 2\text{Cl}^-$; infolgedessen haben wir in den wässrigen Lösungen nicht einfache Chloride anzunehmen, sondern Chloride, die durch den Einfluß des Lösungsmittels, speziell des Wassers, in vieler Hinsicht verändert worden sind.

Wir werden somit ganz verschiedene Fälle unterscheiden müssen, wenn wir uns über die Bedingungen, unter denen die Bildung von Chlorosalzen erfolgt, Klarheit verschaffen wollen.

Der einfachste Fall, den wir uns denken können, ist derjenige, in dem sich das als Säureanhydrid der Chlorosäure wirkende Chlorid ohne Lostrennung der Chloratome von dem Atom, an das sie gekettet sind, auflöst. Dieser Fall findet sich wahrscheinlich beim Platinchlorid vor. Ist die Lösung eine rein wässrige, so wird das Wasser hier in den meisten Fällen dieselbe Rolle spielen wie gegenüber den Säureanhydriden von Sauerstoffsalzen, d. h. es wird sich mit denselben zu Säuren verbinden, die dann gleichzeitig Chlor und Sauerstoff enthalten werden. So verhält sich in der That das Platinchlorid, denn nach den Untersuchungen von JÖRGENSEN erhält man auf Zusatz von Silbernitrat zu einer wässrigen Lösung von Platinchlorid nicht etwa Chlorsilber, sondern die Verbindung $\left(\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{PtCl}_4 \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \right) \text{Ag}_2$; indem sich PtCl_4 mit Wasser vereinigt, entsteht

anscheinend eine zweibasische Säure $\left(\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_4 \\ (\text{OH})_2 \end{smallmatrix} \right) \text{H}_2$,¹ deren Silbersalz bei Zugabe von Silbernitrat ausfällt. Wesentlich verschieden gestalten sich die Verhältnisse, wenn wir nicht mit rein wässrigen Lösungen arbeiten, sondern denselben gleichzeitig ein Alkalichlorid zusetzen.

Es entsteht dann zwischen dem Wasser und dem Alkalichlorid eine Konkurrenz um die Vereinigung mit dem als Säureanhydrid wirkenden Chlorid, und der Endzustand des Systems wird ein Gemisch von elektrolytisch und hydrolytisch dissoziiertem Chlorsalz sein.

Ist das in der wässrigen Lösung vorhandene säurebildende Chlorid dissoziiert, so ergibt sich ein zweiter Fall, wesentlich verschieden von dem ersten. Für die meisten dieser dissoziierten

¹ Die Richtigkeit dieser Entwicklung ist in der Zwischenzeit durch eine Arbeit von F. KOHLRAUSCH (*Wied. Ann.* **63**, 423—301) bewiesen worden.

Chloride sind die positiven Ionen nicht als solche, sondern mit Wasser verbunden, z. B. bei CoCl_2 als $(\text{Co} + 6\text{aq})$ in der Lösung vorhanden. Da nun unter diesen Umständen manche Chloride die Fähigkeit, Chlorosalze zu bilden, nicht besitzen, und andererseits eine Dissoziation des als Säureanhydrid wirkenden Chlorids schon an sich einer Zerlegung des Chlorosalzes gleich kommt, so ist es klar, daß man die Chlorosalze in diesen Fällen nur unter solchen Bedingungen darstellen kann, unter denen einerseits die Hydratbildung, andererseits die elektrolytische Dissoziation möglichst verhindert werden.

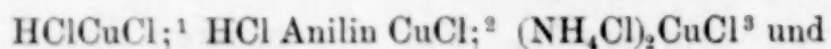
Viele Chlorosalze müssen deshalb auf trockenem Wege dargestellt werden, andere in alkoholischen oder anderen organischen Lösungen. Manche werden dadurch zugänglich, daß ihre Schwerlöslichkeit die Isolierung gestattet. In den meisten Fällen ermöglicht man ihre Bildung dadurch, daß man durch Sättigen der Lösungen mit Chlorwasserstoff oder durch Arbeiten in konz. Salzsäurelösungen die in so vieler Hinsicht schädlichen Wirkungen des Wassers zurückdrängt. Die Salzsäure vermindert die Dissoziation der Chloride, dehydratisiert viele derselben und vermindert sehr oft die Löslichkeit der Chlorosalze.

Die Beständigkeit der Chlorosalze in Lösung variiert in weiten Grenzen, doch kann man sich darüber noch kein klares Bild entwerfen, weil die Untersuchungen zu wenig zahlreich sind.

Um eine Übersicht über die Klassen der heute bekannten Chlorosalze zu ermöglichen, mögen zunächst in folgender Zusammenstellung die Elemente, deren Chloride als Säureanhydride wirken können, nach ihrer Wertigkeit geordnet werden.

1. Einwertige Elemente: Cu, Ag, Au.
2. Zweiwertige Elemente: Pt, Pd, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Sn, Mg, Zn, Cd, Pb, Hg, Mo.
3. Dreiwertige Elemente: Au, Tl, Al, In, Mn, Cr, Fe, Ir, Rh, Os, Ru, Sb, Bi, As.
4. Vierwertige Elemente: Pb, Sn, Pt, Pd, Ir, Os, Ru, Te.

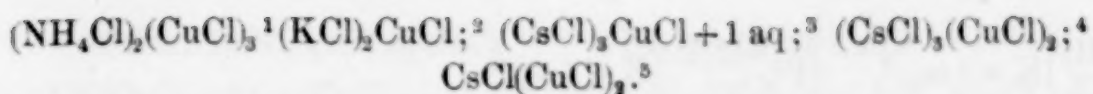
Von den einwertigen Elementen bildet das Kupfer die best untersuchten Chlorosalze. Beschrieben sind die folgenden:



¹ NEUMANN, *Monatsh. Chem.* **15**, 489.

² SAGLIER, *Jahresber.* **1888**, 1064.

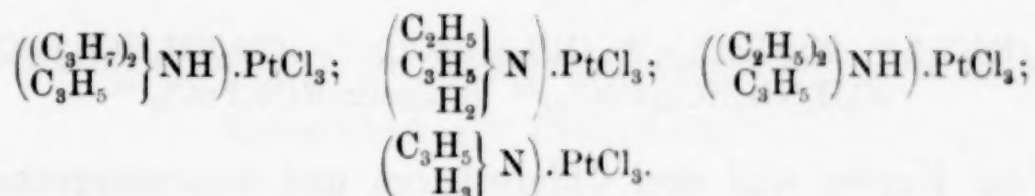
³ H. L. WELLS u. E. B. HURLBURT, *Z. anorg. Chem.* **10**, 158.



Vom Silber ist ein Chlorosalz genau bekannt, während über ein solches von Gold nur eine kurze Angabe von BERZELIUS vorliegt.

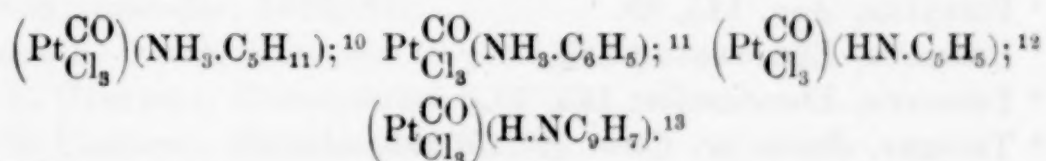
Diese beiden Salze sind $(\text{CsCl})_2\text{AgCl}$ ⁶ und KClAuCl .⁷

Die Chloride zweiwertiger Elemente wirken sehr oft als Säureanhydride von Chlorosäuren und die Zahl der bekannten Chlorosalze ist deshalb eine sehr große. Geradezu typisch für diese Klasse verhält sich das Platinchlorür. Es leiten sich von demselben zwei Chlorosäuren ab, je nachdem es sich mit 1 Mol. oder mit 2 Mol. Salzsäure vereinigt. In freiem Zustand ist nur die Verbindung mit HCl bekannt. $(\text{PtCl}_3)\text{H} + 2\text{aq}$.⁸ Von der zweiten Verbindung $(\text{PtCl}_4)\text{H}_2$ kennt man jedoch sehr viele Salze. Die Salze der Säure $\text{H}(\text{PtCl}_3)$ sind von C. LIEBERMANN und C. PAAL⁹ entdeckt worden:



Diese Verbindungen bilden sich aus den entsprechenden Chloroplatinaten, wenn letztere mit Wasser gekocht werden, wobei ein Molekül der Allylbasen die Reduktion des Platinchlorids zu Platinchlorür bewirkt.

Sehr nahe verwandt mit diesen einfachsten Chlorosalzen des zweiwertigen Platins ist eine Reihe interessanter Verbindungen, die mit dem Platin noch andere Moleküle verbunden enthalten:



¹ H. L. WELLS u. E. B. HURLBURT, *Z. anorg. Chem.* **10**, 158.

² MITSCHERLICH, *Ann. Chem. Phys.* **73**, 384.

³ H. L. WELLS, *Z. anorg. Chem.* **5**, 307.

⁴ H. L. WELLS, *Z. anorg. Chem.* **5**, 307.

⁵ H. L. WELLS, *Z. anorg. Chem.* **5**, 306.

⁶ *Z. anorg. Chem.* **2**, 303.

⁷ BERZELIUS, *N. Edinb. Journ. of science* **3**, 288.

⁸ NILSON, *Journ. pr. Chem.* [2] **15**, 260; *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1876**, 1143.

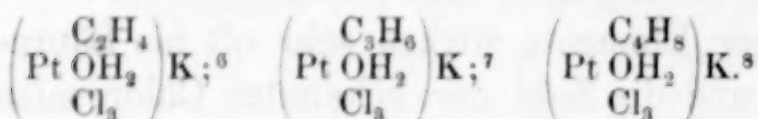
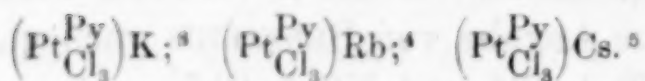
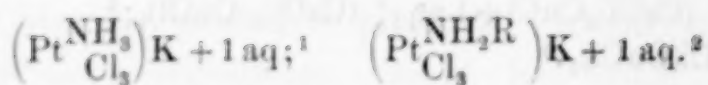
⁹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **16**, 529.

¹⁰ F. MYLIUS u. F. FOERSTER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **24**, 2428.

¹¹ F. MYLIUS u. F. FOERSTER, Ebendasselbst **24**, 2429.

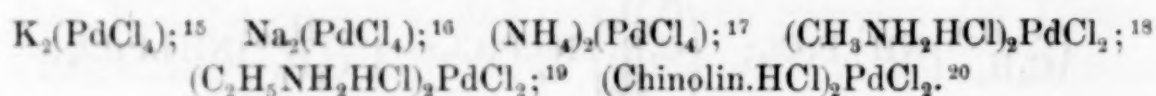
¹² F. MYLIUS u. F. FOERSTER, Ebendasselbst **24**, 2430.

¹³ F. MYLIUS u. F. FOERSTER, Ebendasselbst **24**, 2430.

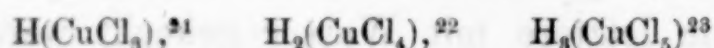


Viel bekannter als diese Chlorosalze sind diejenigen der Säure $(\text{PtCl}_4)\text{H}_2$, die man als normale Salze bezeichnen kann, wie z. B. $\text{K}_2(\text{PtCl}_4)$; $\text{Na}_2(\text{PtCl}_4) + 4 \text{ aq.}$; $\text{Li}_2(\text{PtCl}_4) + 6 \text{ aq.}$; $\text{Cs}_2(\text{PtCl}_4)$; $\text{Rb}_2(\text{PtCl}_4)$; $(\text{NH}_4)_2(\text{PtCl}_4)$.¹⁴

Vom Palladium scheinen nur normale Salze bekannt zu sein; folgende Beispiele mögen genügen:



Vom Kupfer sind drei Chlorosäuren und dementsprechend drei Chlorosalzreihen bekannt:



¹ A. COSSA, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 2506.

² A. COSSA, *Z. anorg. Chem.* **2**, 185.

³ A. WERNER u. F. FASSBENDER, *Ebendasselbst* **15**, 137.

⁴ A. WERNER u. F. FASSBENDER, *Ebendasselbst* **15**, 139.

⁵ A. WERNER u. F. FASSBENDER, *Ebendasselbst* **15**, 140.

⁶ BIRNBAUM, *Ann.* **145**, 69.

⁷ BIRNBAUM, *Ebendasselbst* **145**, 72.

⁸ BIRNBAUM, *Ebendasselbst* **145**, 73.

⁹ THOMSEN, *Journ. pr. Chem.* [2] **15**, 295.

¹⁰ NILSON, *Ebendasselbst* [2] **15**, 260; *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1876**, 1143.

¹¹ NILSON, *Ebendasselbst*.

¹² BÖTTGER, *Journ. pr. Chem.* **91**, 251.

¹³ BÖTTGER, *Ebendasselbst* **91**, 251.

¹⁴ NILSON, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1869**, 668. GRIMM, *Ann.* **99**, 95.

¹⁵ RÖSSLER, *W. Journ.* **1866**, 175.

¹⁶ RÖSSLER, *Ebendasselbst* **1866**, 175.

¹⁷ WILM, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1880**, 1198.

¹⁸ LEA, *Jahresber.* **1862**, 327.

¹⁹ RECKENSCHUSS, *Ann.* **83**, 343.

²⁰ CALM, „*Chemie des Pyridins*“, S. 248.

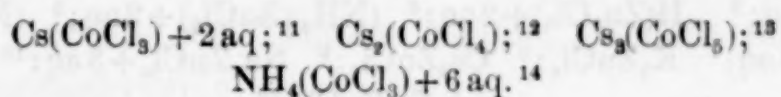
²¹ ENGEL, *Compt. rend.* **106**, 273.

²² SABATIER, *Ebendasselbst* **106**, 1724.

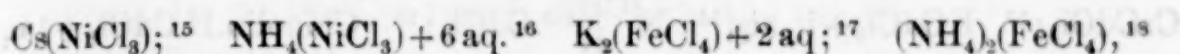
²³ G. NEUMANN, *Monatsh. Chem.* **15**, 489.

Salze: $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)(\text{CuCl}_3)$; ¹ $(\text{NH}_4)(\text{CuCl}_3) + 2 \text{ aq.}$ ²
 $\text{Cs}(\text{CuCl}_3)$; ³ $\text{K}(\text{CuCl}_3)$; ⁴ $\text{Cs}_2(\text{CuCl}_4) + 2 \text{ aq.}$; ⁵ $(\text{NH}_4)_2(\text{CuCl}_4) + 2 \text{ aq.}$; ⁶ $\text{K}_2(\text{CuCl}_4) + 2 \text{ aq.}$ ⁷
 $\text{Cs}_2(\text{CuCl}_4)$; ⁸ $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_2(\text{CuCl}_5)$; ⁹ $\text{Cs}_3(\text{Cu}_2\text{Cl}_7) + 2 \text{ aq.}$ ¹⁰

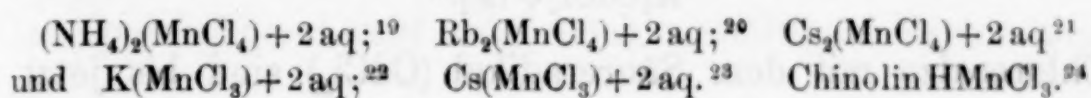
Analoge Salze bildet Kobaltchlorid mit Cäsiumchlorid:



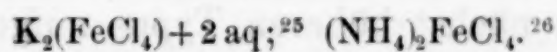
Während die Chloronickel- und Chloroeisensalze nur nach je einer Typenformel zusammengesetzt sind:



entsprechen die Chloromangansalze zwei verschiedenen Typen:

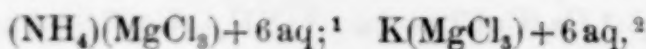


Eisenchlorür bildet z. B. folgende Chlorsalze:

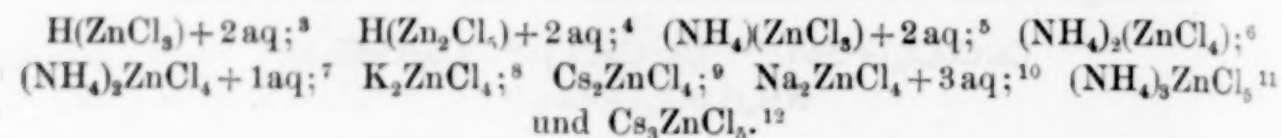


- ¹ TOPSOË, *Jahresber.* 1883, 618.
- ² HAUTZ, *Ann.* 66, 280.
- ³ WELLS u. DUPEE, *Z. anorg. Chem.* 5, 303.
- ⁴ VAN'T HOFF, *Chem. News* 62, 203.
- ⁵ WELLS u. DUPEE, *Z. anorg. Chem.* 5, 302.
- ⁶ MITSCHERLICH, *Journ. pr. Chem.* 19, 449. GRAHAM, *Ann.* 29, 32.
- ⁷ HENSGEN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1878, 1778.
- ⁸ WELLS u. DUPEE, *Z. anorg. Chem.* 5, 302.
- ⁹ TOPSOË, *Jahresber.* 1883, 618.
- ¹⁰ WELLS u. DUPEE, *Z. anorg. Chem.* 5, 303.
- ¹¹ G. T. CAMPBELL, *Ebendasselbst* 8, 127.
- ¹² G. T. CAMPBELL, *Ebendasselbst* 8, 127.
- ¹³ G. T. CAMPBELL, *Ebendasselbst* 8, 127.
- ¹⁴ HAUTZ, *Ann.* 66, 284. (MERRICK, *Jahresber.* 1876 251.)
- ¹⁵ G. F. CAMPBELL, *Z. anorg. Chem.* 8, 126.
- ¹⁶ HAUTZ, *Ann.* 66, 283.
- ¹⁷ SCHABUS, *A. W.* 1850, 450.
- ¹⁸ WINKLER, *Repetit. Pharm.* 59, 171. VOGEL, *Journ. pr. Chem.* 2, 192.
- ¹⁹ J. REMSEN u. C. E. SAUNDERS, *Amer. Chem. Journ.* 14, 134.
- ²⁰ J. REMSEN u. C. E. SAUNDERS, *Ebendasselbst* 14, 141.
- ²¹ J. REMSEN u. C. E. SAUNDERS, *Ebendasselbst* 14, 146.
- ²² J. REMSEN u. C. E. SAUNDERS, *Ebendasselbst* 14, 130.
- ²³ J. REMSEN u. C. E. SAUNDERS, *Ebendasselbst* 14, 144.
- ²⁴ BORSBACH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 23, 431.
- ²⁵ SCHABUS, *A. W.* 1850, 450.
- ²⁶ WINKLER, *Repert. Pharm.* 59, 171. VOGEL, *Journ. pr. Chem.* 2, 192.

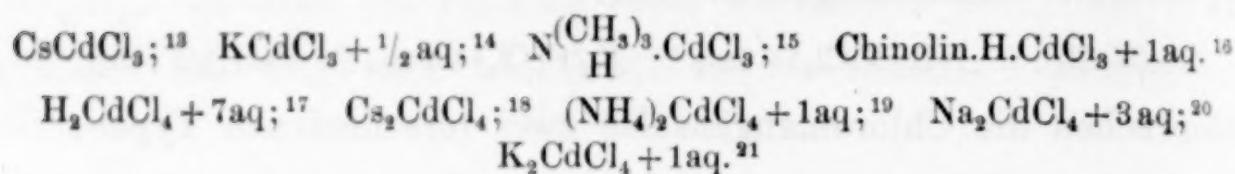
Vom Magnesiumchlorid sind folgende Chlorosalze beschrieben:



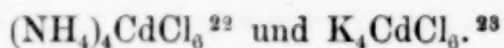
und das dem Magnesium nahe verwandte Zink giebt Chlorosalze dreier verschiedener Typen:



Interessant gestalten sich die Verhältnisse beim Cadmium:

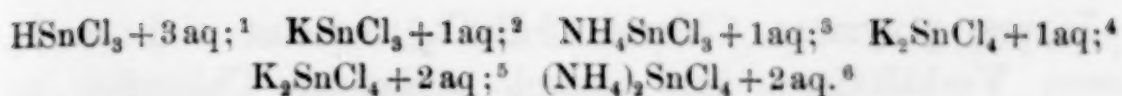


Chlorosalze mit dem Säureradikal (CdCl_5) sind bis jetzt nicht bekannt, doch ist ihre Auffindung sehr wahrscheinlich, weil man schon entsprechende Bromo- und Jodosalze kennt. Dagegen sind die Chlorosalze des nächst höheren Typus aufgefunden worden:



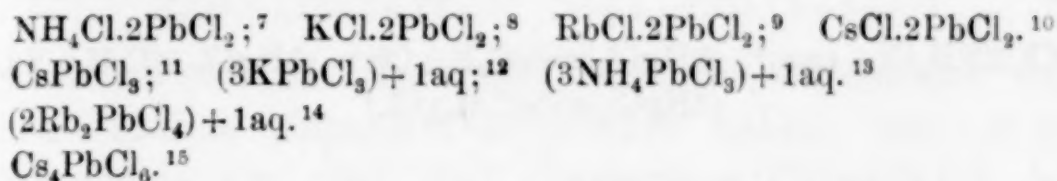
Vom Zinn kennt man folgende Chlorosalze:

-
- ¹ V. HAUER, *Journ. pr. Chem.* **63**, 434; *Jahresber.* **1854**, 326.
 - ² WELLS u. CAMPBELL, *Z. anorg. Chem.* **5**, 276.
 - ³ ENGEL, *Bull. Soc. Chim.* [3] **1**, 695.
 - ⁴ ENGEL, Ebendaselbst.
 - ⁵ HAUTZ, *Chem. Centrbl.* **1848**, 794.
 - ⁶ P. MARIGNAC, *Ann. Chim. Phys.* [3] **16**, 251.
 - ⁷ GOLPIER-BARSAIRE, *Ann.* **70**, 344.
 - ⁸ PIERRE, *Ann. Chim. Phys.* [3] **16**, 248.
 - ⁹ WELLS u. CAMPBELL, *Z. anorg. Chem.* **5**, 276.
 - ¹⁰ P. MARIGNAC, *A. Mines* [5] **12**, 16; *Jahresber.* **1857**, 219.
 - ¹¹ P. MARIGNAC, *Ann. Chim. Phys.* [3] **16**, 251.
 - ¹² WELLS u. CAMPBELL, *Z. anorg. Chem.* **5**, 275.
 - ¹³ WELLS u. WALDEN, Ebendaselbst **5**, 269.
 - ¹⁴ V. HAUER, *A. W.* **54**, 209; *Jahresber.* **1886**, 224.
 - ¹⁵ HJORDAHL, *Jahresber.* **1882**, 475.
 - ¹⁶ WILLIAMS, Ebendaselbst **1855**, 521.
 - ¹⁷ ENGEL, Ebendaselbst **1856**, 533.
 - ¹⁸ WELLS u. WALDEN, *Z. anorg. Chem.* **5**, 269.
 - ¹⁹ V. HAUER, *A. W.* **13**, 449.
 - ²⁰ V. HAUER, *Pogg. Ann.* **133**, 175.
 - ²¹ V. HAUER, *Jahresber.* **1866**, 224.
 - ²² WELLS u. WALDEN, *Z. anorg. Chem.* **5**, 267.
 - ²³ WELLS u. WALDEN, Ebendaselbst **5**, 267.

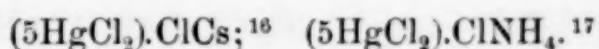


Die bis jetzt erwähnten Chlorosalze können in einfachster Weise auf die monomolekularen Chloride der erwähnten zweiwertigen Elemente zurückgeführt werden. Es schließt sich nun eine Reihe von Chloriden an, die die Tendenz zeigen, auch in polymerem Zustande als Säureanhydride zu wirken.

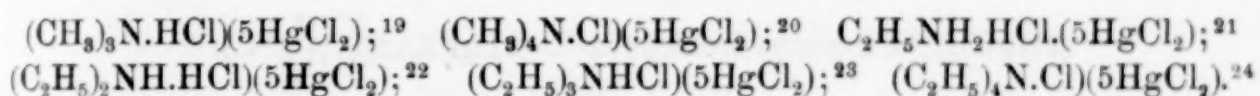
Chlorosalze des Bleis:



Das Quecksilberchlorid zeigt noch vielfältigere Verbindungsverhältnisse:



Dafs diese eigentümliche Zusammensetzung nicht eine zufällige ist, zeigt sich durch die grofse Anzahl der diesen beiden anorganischen Verbindungen entsprechenden organischen Salze:¹⁸



¹ ENGEL, l. c.

² J. REMSEN u. G. M. RICHARDSON, *Amer. Chem. Journ.* **14**, 90.

³ J. REMSEN u. G. M. RICHARDSON, Ebendasselbst **14**, 93.

⁴ J. REMSEN u. G. M. RICHARDSON, Ebendasselbst **14**, 91.

⁵ J. REMSEN u. G. M. RICHARDSON, Ebendasselbst **14**, 91.

⁶ J. REMSEN u. G. M. RICHARDSON, Ebendasselbst **14**, 93.

⁷ H. L. WELLS u. W. R. JOHNSTON, *Z. anorg. Chem.* **4**, 120.

⁸ H. L. WELLS u. P. T. WALDEN, Ebendasselbst **3**, 207.

⁹ WELLS, Ebendasselbst **4**, 128.

¹⁰ WELLS u. CAMPBELL, Ebendasselbst **3**, 202.

¹¹ H. L. WELLS u. CAMPBELL, Ebendasselbst **3**, 202.

¹² H. L. WELLS u. P. T. WALDEN, Ebendasselbst **3**, 206.

¹³ H. L. WELLS u. W. R. JOHNSTON, Ebendasselbst **4**, 120.

¹⁴ H. L. WELLS, Ebendasselbst **4**, 128.

¹⁵ H. L. WELLS u. CAMPBELL, Ebendasselbst **3**, 201.

¹⁶ H. L. WELLS, *Z. anorg. Chem.* **2**, 408.

¹⁷ H. L. WELLS, Ebendasselbst **2**, 403.

¹⁸ Nach den neueren Untersuchungen von D. STRÖMHOLM (*Ber. deutsch. chem. Gesellsch.* **31**, 2283) sollen diese Verbindungen der allgemeinen Formel $(\text{R} \cdot \text{Cl})(6\text{HgCl}_2)$ entsprechen.

¹⁹ TOPSOË, *Jahresber.* **1883**, 618.

²⁰ TOPSOË, Ebendasselbst **1883**, 619.

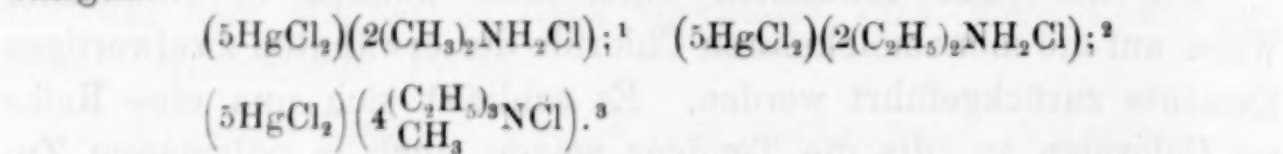
²¹ TOPSOË, Ebendasselbst **1883**, 619.

²² TOPSOË, Ebendasselbst **1883**, 619.

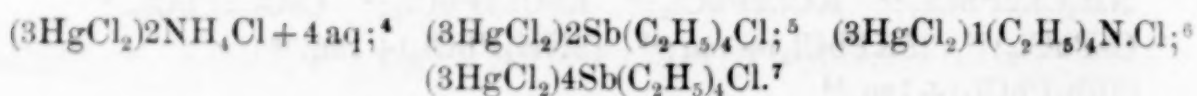
²³ TOPSOË, Ebendasselbst **1883**, 619.

²⁴ TOPSOË, Ebendasselbst **1883**, 619.

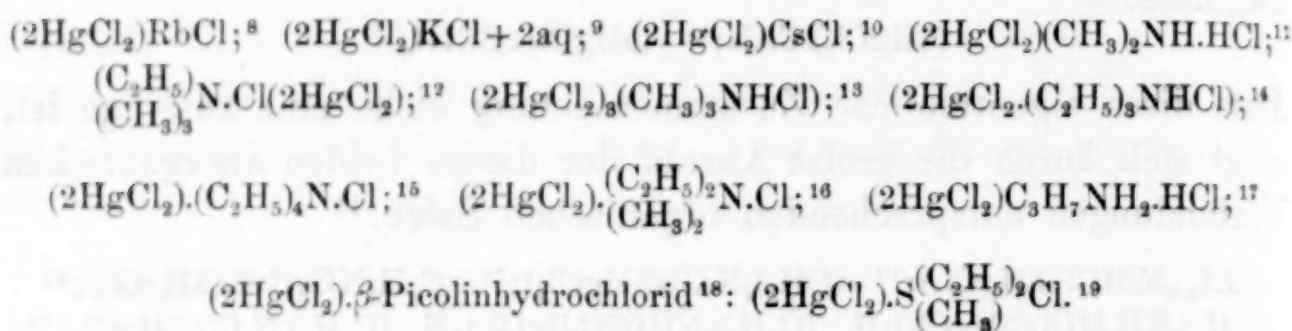
Dieses polymere Chlorid (5HgCl_2) scheint sich auch nach anderen Verhältnissen mit basisch wirkenden Chloriden zu vereinigen:



Von Chlorosalzen, die auf trimolekulares Quecksilberchlorid zurückgeführt werden können, sind folgende zu verzeichnen:



Sehr zahlreich sind die Chlorosalze, deren einfachste Formeln sich von einem bimolekularen Quecksilberchlorid ableiten:

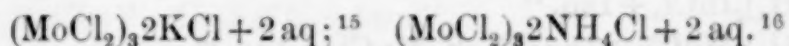


Vom monomolekularen Quecksilberchlorid können folgende drei Chlorosalzreihen abgeleitet werden:

- ¹ TOPSOE, *Jahresber.* 1883, 618.
- ² TOPSOE, Ebendasselbst 1883, 619.
- ³ TOPSOE, Ebendasselbst 1883, 620.
- ⁴ HOLMES, *Chem. News* 5, 351.
- ⁵ LÖWIG, *Ann.* 97, 326.
- ⁶ TOPSOE, *Jahresber.* 1883, 620.
- ⁷ LÖWIG, *Ann.* 97, 326.
- ⁸ H. L. WELLS, *Z. anorg. Chem.* 2, 402.
- ⁹ BONSDORFF, *Pogg. Ann.* 17, 122.
- ¹⁰ H. L. WELLS, *Z. anorg. Chem.* 2, 408.
- ¹¹ TOPSOE, *Jahresber.* 1883, 618.
- ¹² TOPSOE, Ebendasselbst 1883, 620.
- ¹³ TOPSOE, Ebendasselbst 1883, 618.
- ¹⁴ TOPSOE, Ebendasselbst 1883, 619.
- ¹⁵ TOPSOE, Ebendasselbst 1883, 620.
- ¹⁶ TOPSOE, Ebendasselbst 1883, 620.
- ¹⁷ TOPSOE, Ebendasselbst 1883, 621.
- ¹⁸ MOHLER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 18, 3436.
- ¹⁹ PATEIN, *Bl.* [3] 2, 164.

1. HCl.HgCl_2 ; ¹ CsCl.HgCl_2 ; ² $\text{NaCl.HgCl}_2 + 1\frac{1}{2}\text{aq}$; ³ $\text{KCl.HgCl}_2 + 1\text{aq}$; ⁴
 $\text{NH}_4\text{Cl.HgCl}_2$; ⁵ $\text{NH}_4\text{Cl.HgCl}_2 + \frac{1}{2}\text{aq}$; ⁶ RbCl.HgCl_2 ; ⁷
2. $(\text{NaCl})_2\text{HgCl}_2$; ⁸ $(\text{CsCl})_2\text{HgCl}_2$; ⁹ $(\text{RbCl})_2\text{HgCl}_2$; ¹⁰ $(\text{RbCl})_2\text{HgCl}_2 + 2\text{aq}$; ¹¹
 $(\text{NH}_4\text{Cl})_2\text{HgCl}_2 + 1\text{aq}$; ¹² $(\text{KCl})_2\text{HgCl}_2 + 1\text{aq}$. ¹³
3. $(\text{CsCl})_3\text{HgCl}_2$. ¹⁴

Während wir im Quecksilberchlorid eine Verbindung haben, welche sowohl in monomolekularem, als auch in polymerem Zustande als Säureanhydrid wirkt, wirkt das Molybdänchlorid nur als Polymeres:

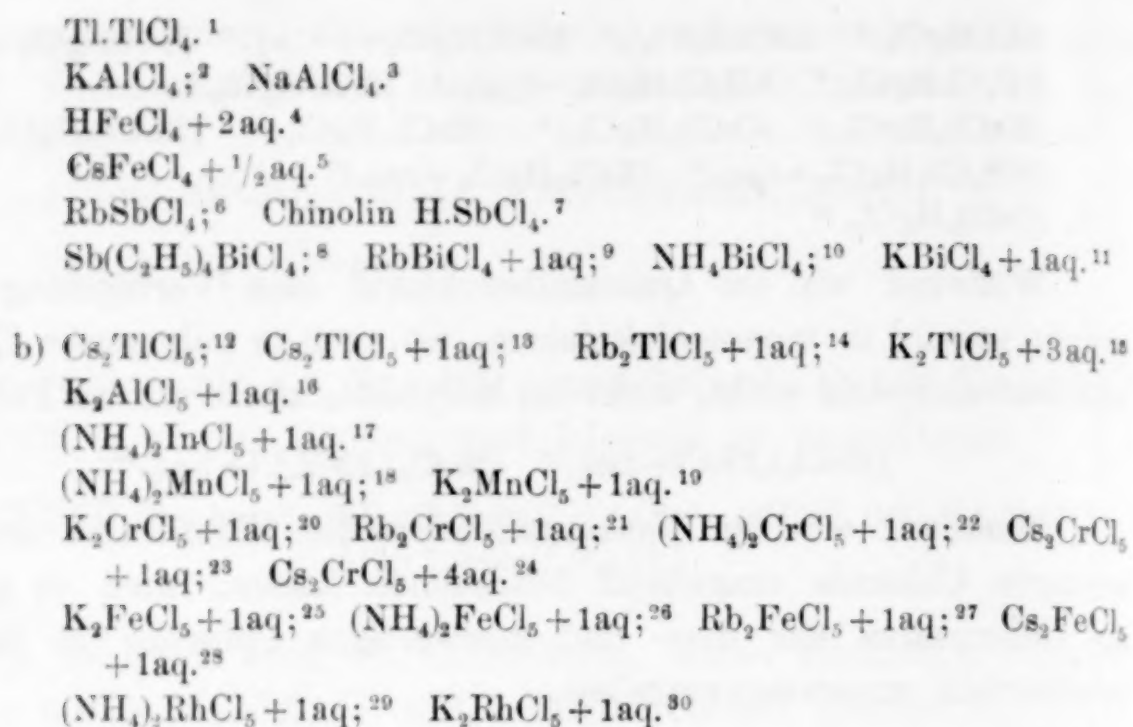


Nachdem wir im Vorhergehenden die Chlorosalze der zweiwertigen Chloride eingehend besprochen haben, wird es genügen, die Chlorosalze der drei- und vierwertigen Chloride im folgenden tabellarisch zusammenzustellen.

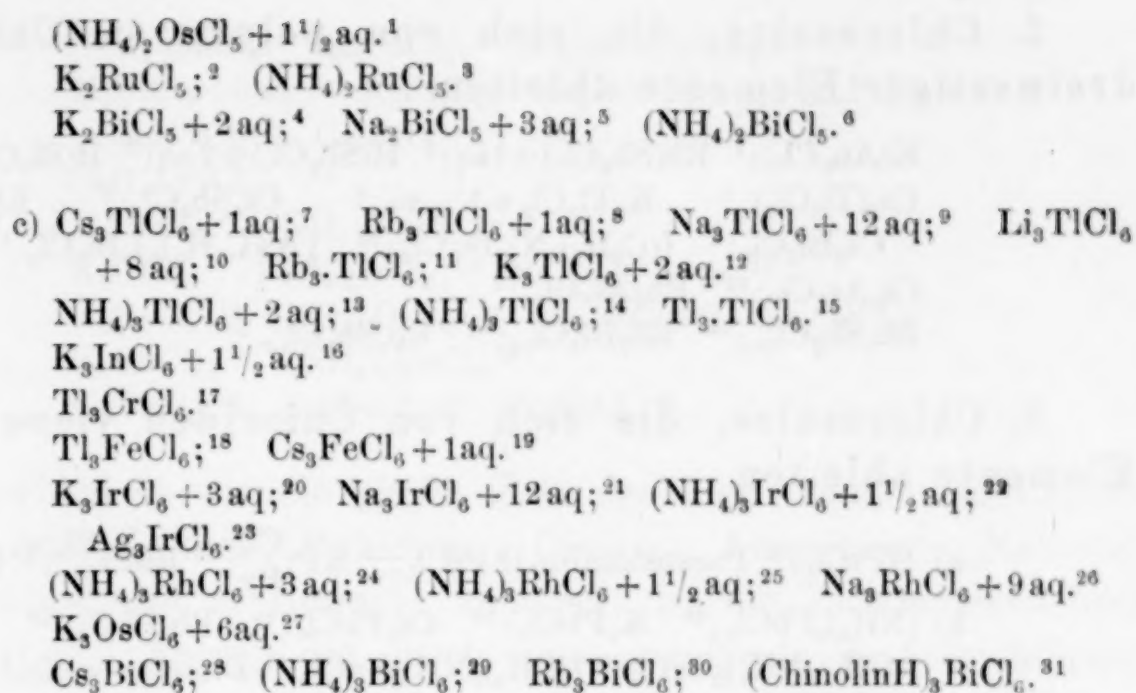
1. Chlorosalze, die sich von monomolekularen Chloriden dreiwertiger Elemente ableiten lassen.

- a) CsAuCl_4 ; ¹⁷ $2\text{CsAuCl}_4 + 1\text{aq}$; ¹⁸ RbAuCl_4 ; ¹⁹ KAuCl_4 ; ²⁰ HAuCl_4
 $+ 4\text{aq}$; ²¹ $2\text{KAuCl}_4 + 1\text{aq}$; ²² $\text{KAuCl}_4 + 2\text{aq}$; ²³ $\text{NaAuCl}_4 + 2\text{aq}$; ²⁴
 $2\text{NH}_4\text{AuCl}_4 + 5\text{aq}$; ²⁵ $4\text{NH}_4\text{AuCl}_4 + 5\text{aq}$. ²⁶

- ¹ G. NEUMANN, *Monatsh. Chem.* **10**, 239.
- ² H. L. WELLS, *Z. anorg. Chem.* **2**, 407.
- ³ BONSDORFF, *Pogg. Ann.* **17**, 122.
- ⁴ BONSDORFF, *Ebendaselbst* **19**, 336.
- ⁵ BOULLAY, *Ann. Chim. Phys.* **34**, 344. KANE, *Ebendaselbst* **72**, 215.
- ⁶ MITSCHERLICH, *Journ. pr. Chem.* **19**, 453.
- ⁷ H. L. WELLS, *Z. anorg. Chem.* **2**, 402.
- ⁸ LIEBIG, *Schw.* **49**, 2. 252. VOIT, *Ann.* **104**, 2334.
- ⁹ L. H. WELLS, *Z. anorg. Chem.* **2**, 406.
- ¹⁰ H. L. WELLS, *Z. anorg. Chem.* **2**, 402.
- ¹¹ H. L. WELLS, *Ebendaselbst* **2**, 402.
- ¹² SOUBEIRAN, *Journ. Pharm. Chim.* **12**, 184. 238.
- ¹³ BONSDORFF, *Pogg. Ann.* **17**, 123.
- ¹⁴ H. L. WELLS, *Z. anorg. Chem.* **2**, 406.
- ¹⁵ BLOMSTRAND, *Journ. pr. Chem.* **77**, 108.
- ¹⁶ BLOMSTRAND, *Ebendaselbst* **77**, 108.
- ¹⁷ H. L. WELLS und H. L. WHEELER, *Z. anorg. Chem.* **2**, 306.
- ¹⁸ H. L. WELLS und H. L. WHEELER, *Ebendaselbst* **2**, 306.
- ¹⁹ H. L. WELLS und H. L. WHEELER, *Ebendaselbst* **2**, 306.
- ²⁰ LAINER, *M.* **11**, 220.
- ²¹ THOMSEN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1877**, 1633; **1883**, 1585.
- ²² LAINER, *M.* **11**, 220. ²³ BERZELIUS, *Pogg. Ann.* **18**, 599.
- ²⁴ TIGUIER, *Journ. Pharm. Chim.* **6**, 64; **8**, 157.
- ²⁵ DARMSTÄTTER, *Ann. (Suppl.)* **5**, 128. MARIGNAC, *Jahresber.* **1885**, 420.
- ²⁶ TOPSOË, *Wien. Akad. Ber. (2. Abt.)* **69**, 261; *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1874**, 177.

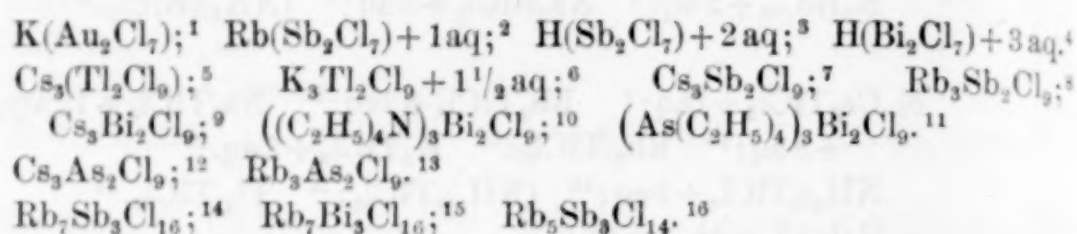


- ¹ NEUMANN, *Ann.* **244**, 347.
² DEGEN, *Ebendaselbst* **18**, 332.
³ DAMMER, *Lehrb.* III, 94.
⁴ *Compt. rend.* **104**, 1708.
⁵ P. T. WALDEN, *Z. anorg. Chem.* **7**, 335.
⁶ WHEELER, *Ebendaselbst* **5**, 256.
⁷ SCHIFF, *Ann.* **131**, 112.
⁸ JÖRGENSEN, *Journ. pr. Chem.* [2] **3**, 347.
⁹ J. REMSEN u. P. C. BRIGHAM, *Amer. Chem. Journ.* **14**, 176.
¹⁰ DAMMER, *Lehrb.* II 2, 280.
¹¹ J. REMSEN u. P. C. BRIGHAM, *Amer. Chem. Journ.* **14**, 169.
¹² J. H. PRATT, *Z. anorg. Chem.* **9**, 22.
¹³ J. H. PRATT, *Ebendaselbst* **9**, 22.
¹⁴ J. H. PRATT, *Ebendaselbst* **9**, 22.
¹⁵ RAMMELSBERG, *Wied. Ann.* **16**, 709.
¹⁶ NEUMANN, *Ann.* **244**, 343.
¹⁷ DAMMER, *Lehrb.* III, 228.
¹⁸ RICE, *Proc. Chem. Soc.* **190**, 53. NEUMANN, *Monatsh. Chem.* **15**, 492.
¹⁹ RICE, *Ebendaselbst* **190**, 53.
²⁰ NEUMANN, *Ann.* **244**, 341.
²¹ NEUMANN, *Ebendaselbst* **244**, 341.
²² NEUMANN, *Ebendaselbst* **244**, 341.
²³ H. L. WELLS u. B. B. BOLTWOOD, *Z. anorg. Chem.* **10**, 181.
²⁴ H. L. WELLS u. B. B. BOLTWOOD, *Ebendaselbst* **10**, 182.
²⁵ P. T. WALDEN, *Ebendaselbst* **7**, 335. NEUMANN, *Ann.* **244**, 334.
²⁶ P. T. WALDEN, *Z. anorg. Chem.* **7**, 335. FRITSCHÉ, *Journ. pr. Chem.*
18, 484.
²⁷ P. T. WALDEN, *Z. anorg. Chem.* **7**, 334. NEUMANN, *Ann.* **244**, 334.
²⁸ P. T. WALDEN, *Z. anorg. Chem.* **7**, 334.
²⁹ WILM, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1883**, 3033.
³⁰ CLAUS, „Beiträge z. Chem. d. Platinmetalle“ S. 72.

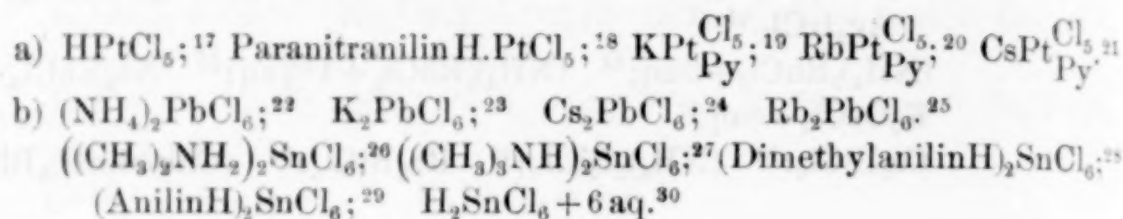


- ¹ CLAUS u. JAKOBY, *Journ. pr. Chem.* **90**, 65.
² CLAUS, *Bull. Acad. Petersbourg* **1**, 122; **4**, 455.
³ CLAUS, *A.* **59**, 243.
⁴ J. REMSEN u. P. C. BRIGHAM, *Amer. Chem. Journ.* **14**, 167.
⁵ DAMMER, *Handbuch* [2] **2**, 188.
⁶ DAMMER, *Ebendasselbst* [2] **2**, 280.
⁷ J. H. PRATT, *Z. anorg. Chem.* **9**, 21.
⁸ J. H. PRATT, *Ebendasselbst* **9**, 21.
⁹ J. H. PRATT, *Ebendasselbst* **9**, 27.
¹⁰ J. H. PRATT, *Ebendasselbst* **9**, 27.
¹¹ NEUMANN, *Ann.* **244**, 348.
¹² NEUMANN, *Ebendasselbst* **244**, 348.
¹³ NEUMANN, *Ebendasselbst* **244**, 348.
¹⁴ NEUMANN, *Ebendasselbst* **244**, 348.
¹⁵ NEUMANN, *Ebendasselbst* **244**, 347.
¹⁶ DAMMER, *Lehrb.* **3**, 228.
¹⁷ NEUMANN, *Ann.* **244**, 342.
¹⁸ WÜHLER u. AHRENS, *Ebendasselbst* **144**, 250.
¹⁹ P. T. WALDEN, *Z. anorg. Chem.* **7**, 334.
²⁰ CLAUS, *Journ. pr. Chem.* **42**, 351.
²¹ CLAUS, „Beiträge etc.“ S. 74.
²² CLAUS, *Journ. pr. Chem.* **39**, 100.
²³ CLAUS, *Ebendasselbst* **42**, 348.
²⁴ WILM, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1883**, 1033.
²⁵ CLAUS, „Beiträge etc.“ S. 71.
²⁶ BERZELIUS, *Ann.* **13**, 437. CLAUS, „Beiträge etc.“ S. 69.
²⁷ CLAUS u. JAKOBY, *Journ. pr. Chem.* **90**, 65.
²⁸ J. REMSEN u. P. C. BRIGHAM, *Amer. Chem. Journ.* **14**, 181.
²⁹ DAMMER, *Handbuch* II. **2**, 280.
³⁰ J. REMSEN u. P. C. BRIGHAM, *Amer. chem. Journ.* **14**, 172.
³¹ SCHIFF, *Ann.* **131**, 112.

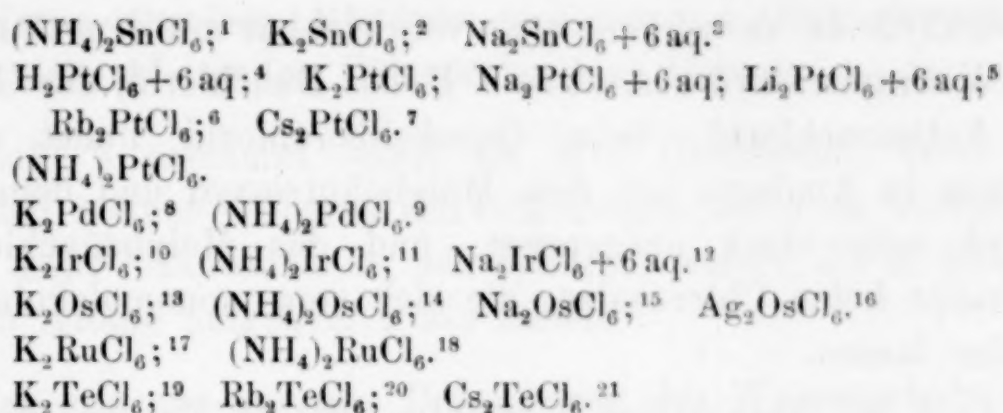
2. Chlorosalze, die sich von polymeren Chloriden dreiwertiger Elemente ableiten.



3. Chlorosalze, die sich von Chloriden vierwertiger Elemente ableiten.



- ¹ REMSEN, *Amer. Chem. Journ.* **11**, 20.
- ² WHEELER, *Z. anorg. Chem.* **5**, 255.
- ³ ENGEL, *Bull. Soc. Chim.* [3] **1**, 695.
- ⁴ ENGEL, Ebendaselbst [3] **1**, 695.
- ⁵ J. H. PRATT, *Z. anorg. Chem.* **9**, 23.
- ⁶ J. H. PRATT, Ebendaselbst **9**, 20.
- ⁷ J. REMSEN u. C. E. SAUNDERS, *Amer. Chem. Journ.* **14**, 154.
- ⁸ WHEELER, *Z. anorg. Chem.* **5**, 256.
- ⁹ J. REMSEN u. P. C. BRIGHAM, *Amer. Chem. Journ.* **14**, 181.
- ¹⁰ JÖRGENSEN, *Journ. pr. Chem.* [2] **3**, 344.
- ¹¹ JÖRGENSEN, Ebendaselbst [2] **3**, 374.
- ¹² H. L. WHEELER, *Z. anorg. Chem.* **4**, 452.
- ¹³ H. L. WHEELER, Ebendaselbst **4**, 452.
- ¹⁴ WHEELER, Ebendaselbst **5**, 257. WELLS u. H. W. FOOTE, *Amer. Journ. Sc. (Sill.)* [4] **3**, 461.
- ¹⁵ J. REMSEN u. P. C. BRIGHAM, *Amer. Chem. Journ.* **14**, 175.
- ¹⁶ J. REMSEN u. C. E. SAUNDERS, Ebendaselbst **14**, 162.
- ¹⁷ L. PIGEON, *Ann. Chim. Phys.* [7] **2**, 433—502.
- ¹⁸ ARPE, *Ann.* **93**, 257.
- ¹⁹ WERNER u. FASSBENDER, *Z. anorg. Chem.* **15**, 131.
- ²⁰ WERNER u. FASSBENDER, Ebendaselbst **15**, 134.
- ²¹ WERNER u. FASSBENDER, Ebendaselbst **15**, 135.
- ²² H. L. WELLS, *Z. anorg. Chem.* **4**, 338.
- ²³ H. L. WELLS, Ebendaselbst **4**, 338.
- ²⁴ H. L. WELLS, Ebendaselbst **4**, 339.
- ²⁵ H. L. WELLS, Ebendaselbst **4**, 339.
- ²⁶ HJORTDAHL, *Jahresber.* **1882**, 474.
- ²⁷ HJORTDAHL, Ebendaselbst **1882**, 474.
- ²⁸ HJORTEAHL, Ebendaselbst **1882**, 523.
- ²⁹ GORDON, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **3**, 176.
- ³⁰ R. ENGEL, *Compt. rend.* **103**, 203.



Überblicken wir die große Zahl der hier angeführten Chlorosalze (soweit Kalium-, Rubidium-, Cäsium-, Ammonium-, Natrium- und Lithiumsalze in Betracht kommen, ist die Zusammenstellung möglichst vollständig), die durch eine eingehende Berücksichtigung der entsprechenden Salze organischer Basen noch vervielfältigt werden könnte, so ergeben sich verschiedene Gesichtspunkte für die Beurteilung dieser Verbindungen.

Zunächst zeigt es sich, daß die als Chlorosäureanhydride wirkenden Chloride sich in ihrem Verhalten vollständig den Anhydriden der Sauerstoffsäuren anschließen. Einige derselben treten stets oder bevorzugt als einfache Moleküle (monomolekulär) in Reaktion, so z. B. Kupferchlorid, Manganchlorid, Platinchlorür, Iridiumtetrachlorid u. s. w.; andere zeigen die Tendenz als polymere

¹ BOLLEY, *Ann.* **39**, 100.

² JAQUELAIN, *Ann. Chim. Phys.* **66**, 130; BOLLEY, *Ann.* **39**, 100.

³ BOLLEY, *Ann.* **39**, 100.

⁴ JÖRGENSEN, *Journ. pr. Chem.* [2] **16**, 345. WEBER, *Pogg. Ann.* **131**, 141.

⁵ GMELIN-KRAUT **3**, 1174.

⁶ BUNSEN, *Ann.* **122**, 347 und **125**, 367.

⁷ BUNSEN, Ebendaselbst.

⁸ CROFT, *Chem. News* **1867**, 263; *Chem. Centrbl.* **1870**, 684.

⁹ DEVILLE u. DEBRAY, *Compt. rend.* **86**, 926.

¹⁰ BERZELIUS, *Pogg. Ann.* **13**, 435, 527; **15**, 208.

¹¹ VAUQUELIN, *Ann. Chim. Phys.* **59**, 150, 225.

¹² BERZELIUS, *Pogg. Ann.* **13**, 435, 527; **15**, 208.

¹³ CLAUS u. JAKOBY, *Bull. Acad. Petersbourg* **6**, 152; *Journ. pr. Chem.* **90**, 65.

¹⁴ CLAUS u. JAKOBY, Ebendaselbst.

¹⁵ CLAUS u. JAKOBY, Ebendaselbst.

¹⁶ CLAUS u. JAKOBY, Ebendaselbst.

¹⁷ CLAUS, *Ann.* **59**, 243, 250.

¹⁸ CLAUS, *Bull. Acad. Petersbourg* **1**, 107.

¹⁹ H. L. WHEELER, *Z. anorg. Chem.* **3**, 434.

²⁰ H. L. WHEELER, Ebendaselbst **3**, 434.

²¹ H. L. WHEELER, Ebendaselbst **3**, 433.

Säureanhydride zu wirken, etwa vergleichbar mit dem Chromtrioxyd, dem Wolframtrioxyd u. s. w., so z. B. das Bleichlorid, das Goldchlorid, das Antimonchlorid; beim Quecksilberchlorid findet sich diese Tendenz in Analogie mit dem Molybdäntrioxyd und dem Wolframtrioxyd sehr stark ausgeprägt, und das Molybdänchlorür giebt überhaupt keine Chlorosalze, die sich vom monomolekularen MoCl_2 ableiten lassen.

Auch bei dreiwertigen Elementen tritt die Tendenz der Chloride, in polymerem Zustand in Reaktion zu treten, zum Teil zu Tage. Während dieselbe beim Thallium noch wenig ausgeprägt ist, zeichnen sich Antimon, Arsen und Wismuth dadurch aus.

Bei den Chloriden vierwertiger Elemente sind bis jetzt keine Thatsachen bekannt, welche sicher darauf schliessen lassen, daß auch sie in polymerem Zustand als Säureanhydride wirken können, was vielleicht mit der vollständigen Ausfüllung der ebenen Koordinationszahl bei diesen Verbindungen in Beziehung steht.

Ein zweiter Gesichtspunkt, der sich aus der gegebenen Zusammenstellung in überzeugender Weise ergibt, ist der folgende:

Wie bekannt, leiten sich von demselben Sauerstoffsäureanhydrid oft verschiedene Hydrate, Säuren ab. An Phosphorsäureanhydrid können sich je nach den Bedingungen ein, zwei oder auch drei Moleküle Wasser oder basische Oxyde anlagern, unter Bildung ganz bestimmter Säuren, respektive deren Salze.

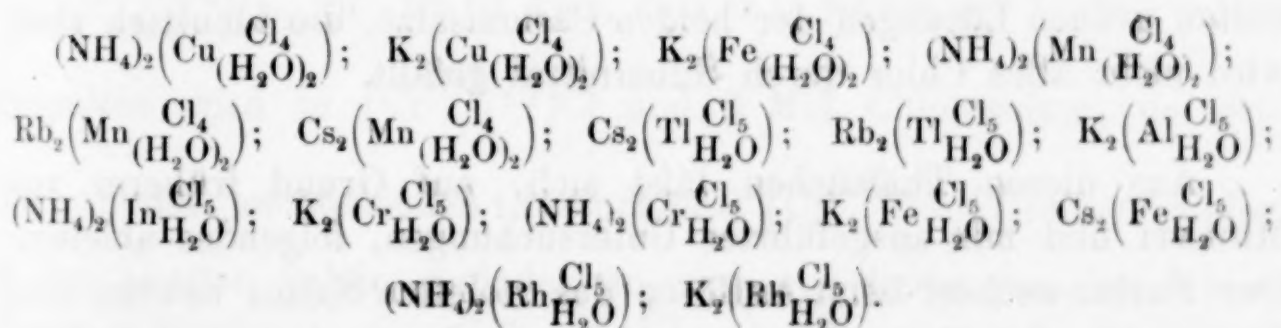
Dieses Verhalten finden wir bei den Chloroverbindungen allgemein in ausgeprägtem Mafse wieder. Es kann z. B. Chlorcadmium entweder 1, 2 oder 4 Moleküle eines Alkalichlorids anlagern; Zinkchlorid 1, 2 oder 3, Platinchlorid 1 oder 2, und alle anderen als Chlorosäureanhydride wirkenden Chloride verhalten sich analog. Es entsprechen also verschiedene Chlorosäuren, respektive deren Salze, demselben Anhydrid, genau wie bei den Sauerstoffsäuren, wobei noch hervorzuheben ist, daß die am stärksten basischen Chloride, diejenigen des Cäsiums und Rubidiums, die höchsten Salzformen zu geben vermögen, was ebenfalls dem bei der Salzbildung beobachteten Verhalten der Oxyde vollkommen entspricht. Es fällt aber sofort auf, daß bei sämtlichen Chloriden die Grenze der Säure- respektive Salzbildung dann erreicht wird, wenn die Zahl der Chloratome im Säureradikal gleich 6 geworden ist. Dies geht aus der Zusammensetzung der von den zweiwertigen Elementen: Cadmium und Blei, von den dreiwertigen Elementen: Thallium, Chrom,

Eisen, Iridium, Osmium, Rhodium und der von allen vierwertigen Elementen sich ableitenden Chlorosalze klar hervor.

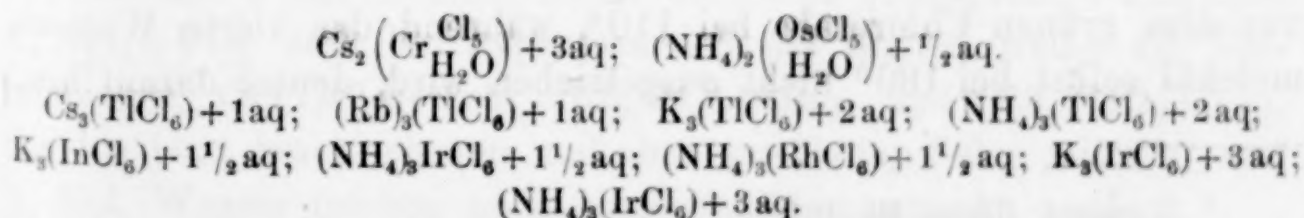
Die Zahl 6 erscheint somit als eine Grenzzahl, deren Bedeutung nach meinen früheren Entwicklungen darin zu suchen ist, daß nicht mehr Chloratome in den Sphären, welche die in Betracht kommenden Atome umgeben, Platz haben.

Wenden wir uns nun zur Betrachtung des Wassergehaltes der Chlorosalze. Vorausgeschickt werde, daß ein vergleichendes Studium die Thatsache sicher gestellt hat, daß in den Salzen von Kalium, Rubidium, Cäsium und Ammonium nur ausnahmsweise, wenn überhaupt, Hydratwasser durch diese Metalle direkt gebunden wird, während sich Natrium und Lithium in dieser Hinsicht abweichend verhalten. Die sich hieraus ergebende naturgemäße Folgerung ist die, daß in den wasserhaltigen Salzen von Kalium, Rubidium, Cäsium und Ammonium die Wassermoleküle ausschließlich durch den als Säurerest wirkenden Atomkomplex gebunden werden müssen. Erinnerung man sich nun der früher von mir entwickelten Beziehungen zwischen sogenannten Doppelsalzen (hier speziell Chlorosalzen) und Hydraten, so wäre zu erwarten, daß die Summe der in solchen Chlorosalzen enthaltenen Wassermoleküle und Chloratome die Zahl 6 nicht überschreiten sollte.

Es ist nicht daran zu zweifeln, daß diese Sechszahl in vielen Verbindungen in den Vordergrund tritt, wie folgende Beispiele zeigen:



Andererseits kann aber auch die Thatsache nicht angezweifelt werden, daß eine ganze Reihe gut untersuchter Chlorosalze dieser Forderung nicht genügt, was aus folgenden Beispielen hervorgeht:



Es wirft sich deshalb die Frage auf, durch was diese Abweichungen bedingt werden. Obwohl es mir verfrüht erscheint, diese Frage endgültig beantworten zu wollen, so lassen mir doch bestimmte Beispiele folgende Erklärung wahrscheinlich erscheinen.

H. L. WELLS und B. B. BOLTWOOD¹ haben zwei Verbindungen von Chromchlorid mit Cäsiumchlorid beschrieben, wovon die eine $2\text{CsCl}, \text{CrCl}_3 + 1\text{aq}$ sich in einfacher Weise in die normale Reihe der Chlorosalze einreicht, wie folgende Schreibweise zeigt:

$\left(\text{Cr}^{\begin{smallmatrix} \text{OH}_2 \\ \text{Cl}_5 \end{smallmatrix}}\right)\text{Cs}_2$. Die zweite Verbindung jedoch, die aus rein wässriger Lösung erhalten wird, entspricht der Formel $\left(\text{Cr}^{\begin{smallmatrix} \text{OH}_2 \\ \text{Cl}_5 \end{smallmatrix}}\right)\text{Cs}_2 + 3\text{aq}$.

Zur näheren Charakteristik der beiden Chlorosalze mögen noch folgende Angaben dienen. Das erste Salz $\left(\text{Cr}^{\begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{O} \\ \text{Cl}_5 \end{smallmatrix}}\right)\text{Cs}_2$ ist violett und wird durch Sättigen der warmen Lösung von Chromchlorid und Cäsiumchlorid mit Salzsäuregas gewonnen. Es löst sich in Wasser langsam, unter Bildung einer grünen Lösung, welche beim Verdunsten über Schwefelsäure nur das zweite, grün gefärbte Salz ausscheidet. Durch Erhitzen auf 160° verliert das violette Salz das Wassermolekül nicht. Das zweite, grüne Salz $\left(\text{Cr}^{\begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{O} \\ \text{Cl}_5 \end{smallmatrix}}\right)\text{Cs}_2 + 3\text{aq}$ entsteht auch durch Sättigen der kalten Lösung von Chromchlorid und Cäsiumchlorid mit Salzsäure; beim Erwärmen auf 110° verliert es 3 Mol. Wasser und geht in das violette Salz über. In den kalten grünen Lösungen der beiden Cäsiumsalze, die identisch sind, wird nicht alles Chlor durch Silbernitrat gefällt.

Aus diesen Thatsachen läßt sich, auf Grund früherer von MIOLATI und mir ausgeführter Untersuchungen, folgendes ableiten: Der Farbenwechsel beim Auflösen des violetten Salzes beweist eine Hydratation des Chromchlorids, welches in dem ursprünglichen Salze die dem freien Chromchlorid zukommende Farbe zeigt, entsprechend

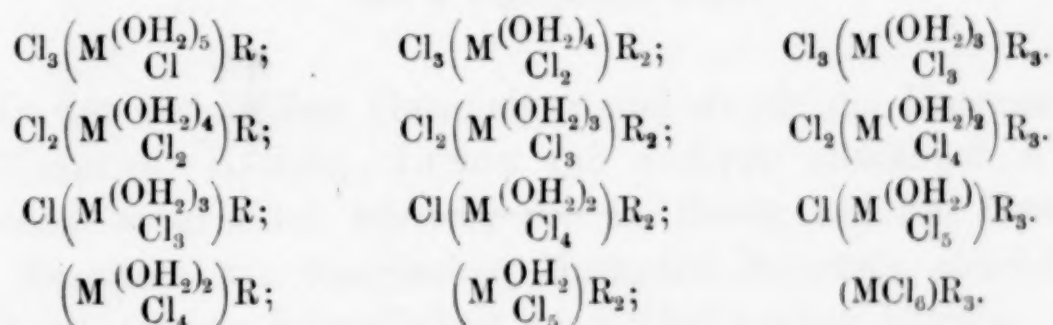
der Formel $\left(\text{Cr}^{\begin{smallmatrix} \text{Cl}_3 \\ \text{OH}_2 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix}}\right)\text{Cs}_2$. Das Entweichen dreier Wassermoleküle aus dem grünen Chlorosalz bei 110° , während das vierte Wassermolekül selbst bei 160° nicht ausgetrieben wird, deutet darauf hin,

¹ Z. anorg. Chem. 10, 181.

dafs dem letzteren eine spezielle Funktion zukommt. In der grünen Auflösung wird nicht alles Chlor durch Silbernitrat gefällt, wodurch bewiesen wird, dafs in derselben noch Chloratome in direkter Bindung mit dem Chrom stehen.

Alle diese Verhältnisse finden eine einfache Erklärung, wenn wir das grüne Chlorosalz als Derivat eines hydratisierten Chromchlorids auffassen.

Denken wir uns das normale Hydrat $(\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6)\text{Cl}_3$ und die Hydrate $(\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5)\text{Cl}_2$, $(\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4)\text{Cl}$ und $(\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3)$, so können wir in denselben einen Teil (oder vielleicht auch sämtliche) Wassermoleküle durch Alkalichloridmoleküle ersetzen, entsprechend den Beziehungen zwischen Hydraten und Chlorosalzen, wodurch sich Verbindungsreihen der folgenden Art ableiten lassen (M bedeute irgend ein dreiwertiges Metall):



Das grüne Cäsiumsalz entspricht dann dem zweiten Glied der ersten Reihe; es kommt ihm, im festen Zustand, die Formel $\text{Cl}_3(\text{Cr}(\text{OH}_2)_4\text{Cl}_2)\text{Cs}_2$ zu. Es ist klar, dafs es in wässriger Lösung sofort gespalten wird in $(\text{Cr}(\text{OH}_2)_4\text{Cl}_2)\text{Cl}$ und 2 Mol. Chlorcäsium; da sich aber in dem entstehenden Chromchlorid $(\text{Cr}(\text{OH}_2)_4\text{Cl}_2)\text{Cl}$ nur ein Chlor in der zweiten Sphäre befindet, so wird nur dieses von den dreien durch Silbernitrat ausgefällt, in Übereinstimmung mit den That- sachen.

Der Typenformel 3 der ersten Reihe entsprechen die Salze $(\text{IrCl}_6)\text{K}_3 + 3\text{aq}$, $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 + 3\text{aq}$ und $(\text{IrCl}_6)(\text{NH}_4)_3 + 3\text{aq}$; der Typenformel 3 der zweiten Reihe die Salze $(\text{NH}_4)_3\text{TiCl}_6 + 2\text{aq}$ und $\text{K}_3\text{TiCl}_6 + 2\text{aq}$ und der Typenformel 3 der dritten Reihe die Verbindungen $\text{Cs}_3(\text{TiCl}_6) + 1\text{aq}$; $\text{Rb}_3\text{TiCl}_6 + 1\text{aq}$ und $\text{Rb}_3\text{FeCl}_6 + 1\text{aq}$. Die bis jetzt beschriebenen und oben erwähnten Salze mit $1\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser müssen noch eingehender untersucht werden.

Hiermit mögen diese Betrachtungen über die Chlorosalze einen vorläufigen Abschluss finden.

Ein endgültiges Urteil über die mannigfaltigen Variationen, welche die Konstitutionsformeln der Chlorosalze bieten können, wird erst auf Grund eines eingehenden, vergleichenden Studiums, welches die Bromo-, Jodo-, Fluoro- und Cyanosalze vollständig berücksichtigen muß, gewonnen werden können.

Nachsatz. Da bei der großen Zahl von Chlorosalzen wahrscheinlich manche theoretisch wichtige Verbindung übersehen worden ist, so wäre ich den Fachgenossen, die mich auf Lücken in der obigen Zusammenstellung aufmerksam machen wollten, zu Danke verpflichtet.

Chemisches Universitätslaboratorium, Zürich.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Oktober 1898.

Die Bestimmung von Kohlenoxyd, Methan und Wasserstoff durch Verbrennung.

Von

L. M. DENNIS und C. G. HOPKINS.¹

Mit 2 Figuren im Text.

In der technischen Gasanalyse sind durch die Untersuchungen von WINKLER, HEMPEL, LUNGE und anderen allmählich Analysemethoden ausgebildet worden, die in Bezug auf die Genauigkeit ihrer Resultate den klassischen Methoden BUNSEN's gleichkommen, jedoch mit grosser Schnelligkeit ausgeführt werden können. Nur für die Bestimmung von Wasserstoff und Methan sind die modernen Methoden entweder nicht hinreichend genau oder mehr oder weniger umständlich. Die Verbrennung von Wasserstoff und von Kohlenwasserstoffen durch Kupferoxyd wird nicht mehr angewendet, weil sie verschiedenartige Übelstände hat. Die Verbrennung des Wasserstoffes in Gegenwart von Methan durch Palladiumasbest enthält die bedenkliche Fehlerquelle, dass ein Teil des vorhandenen Methans zugleich mit dem Wasserstoff verbrennen kann; die Verbrennung des Wasserstoffes durch Palladiumschwamm, sowie die Absorption des Wasserstoffes durch Palladiumschwarz schliesslich sind wohl exakt, aber das Palladium muss häufig aus der Röhre entfernt und erhitzt werden, damit es wieder seinen aktiven Zustand erlangt. Die drei letzten Methoden erfordern übrigens noch die weitere Bestimmung des Methans, wodurch die Ausführung der Analyse sehr viel Zeit in Anspruch nimmt.

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

Infolgedessen zog man im allgemeinen die Methoden vor, welche eine gleichzeitige Bestimmung von Wasserstoff und Methan zuliefen, und heutzutage wird zu diesem Zwecke am häufigsten die HEMPEL'sche Explosionsmethode oder eine ihrer Modifikationen angewendet. In Bezug auf die Schnelligkeit und Einfachheit der Manipulationen läßt diese Methode wenig zu wünschen übrig; die Resultate derselben sind dagegen leider weder konstant noch genau, und zwar erstens, weil wegen des geringen zur Explosion gebrachten Gasvolumens jeder Fehler etwa um das achtfache vergrößert wird, und zweitens, weil sich leicht Oxyde des Stickstoffes bilden können. Diese letztere Gefahr läßt sich vermeiden, wenn man die Bestimmung genau nach den Angaben HEMPEL's ausführt; benutzt man jedoch z. B. eine Explosionspipette, in welcher die Gase zwischen zwei Glashähnen eingeschlossen sind, so kann man die Heftigkeit der Explosion durchaus nicht beurteilen und regulieren. Dieser Punkt ist von großer Wichtigkeit; denn bei zu heftiger Explosion bilden sich leicht Oxyde des Stickstoffes, während bei zu schwacher Explosion die Verbrennung oft nicht vollständig ist. Die Gefahr der Bildung von Stickoxyden aus dem ursprünglich vorhandenen Stickstoff wächst, wenn man an Stelle der Luft zur Explosion Sauerstoff¹ verwendet, und die Heftigkeit der Explosion wird dabei so groß, daß GILL, der dies Verfahren vorgeschlagen hat, die Explosion in zwei Operationen ausführt, indem er jedesmal die Hälfte des erforderlichen Sauerstoffes anwendet.

Es schien daher notwendig, bei dem Versuche, die Bestimmungsmethode für Wasserstoff und Methan zu verbessern, ein Verfahren ausfindig zu machen, welches einerseits die Anwendung großer Gasvolumina ermöglichte, andererseits aber die Heftigkeit der Explosion bei der Vereinigung des Sauerstoffes mit den brennbaren Gasen so mäßigte, daß eine Gefahr für den Experimentator ausgeschlossen ist, und daß die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Oxyden des Stickstoffes auf ein Minimum reduziert wird. Offenbar war es zu diesem Zwecke notwendig, die Explosionsmethode zu verlassen und an deren Stelle irgend eine Form der langsamen Verbrennung zu setzen. Das von WINKLER vorgeschlagene Grisoumeter schien ein für diesen Zweck geeigneter Apparat zu sein, vorausgesetzt, daß es möglich war, eine vollkommene Verbrennung zu erzielen, ohne

¹ Vergl. die Untersuchungen von BUNSEN und HEMPEL über diesen Punkt.

die brennbaren Gase und den Sauerstoff vor ihre Einführung in den Apparat¹ zu mischen. Der Versuch hat gelehrt, daß dies leicht in der im nachfolgenden beschriebenen Art und Weise geschehen kann.

Die Bestimmung von Kohlenoxyd durch Absorption in Kupferchlorür bietet mannigfaltige Schwierigkeiten. Das Absorptionsmittel ist nur schwierig herzustellen und aufzubewahren und eine vollständige Absorption in nicht allzulanger Zeit kann nur dann erreicht werden, wenn man zwei Lösungen von Kupferchlorür anwendet und Gas und Reagens durch heftiges Schütteln in innigen Kontakt bringt.² VIGNON³ und später NOYES und SHEPARD⁴ haben Absorption des Kohlenoxyds vermieden, indem sie das Gas zugleich mit dem Wasserstoff und Methan zur Explosion brachten und dann die Kontraktion, das Volumen des gebildeten Kohlendioxyds und den bei der Explosion verbrauchten Sauerstoff bestimmten. Diese Bestimmungsmethode kann, wie sich weiter unten zeigen wird, auch mit guten Resultaten in Verbindung mit der weiterhin beschriebenen Verbrennungsmethode benutzt werden.

Der für die Verbrennung der verschiedenen Gase benutzte Apparat ist ganz dem von WINKLER⁵ beschriebenen Grisometer ähnlich und wurde aus einer einfachen HEMPEL'schen Gaspipette für flüssige und feste Reagentien⁶ angefertigt dadurch, daß die obere Kugel abgeschnitten wurde und an deren Stelle durch einen Gummischlauch eine Niveaueugel, wie die von HEMPEL an seiner Explosionspipette⁷ benutzte, angebracht wurde (vergl. Fig. 1).

Durch die Öffnung des einfach gebohrten Gummistopfens *a* geht ein Glasrohr *b*, welches beiderseitig offen ist und einen 3 mm dicken Kupferdraht *c* enthält. Ein zweiter Kupferdraht von 1.5 mm Durchmesser ist durch den Stopfen gesteckt und wird dann mehrere Male um die Glasröhre gewunden und schließlich in derselben Höhe wie der dickere Draht abgeschnitten. Diese Anordnung der Leitungs-

¹ Es wurde nicht versucht, den Sauerstoff und die brennbaren Gase zu mischen, bevor sie in das Grisometer eingeführt werden; denn den Schreibern dieses ist ein Fall bekannt, wo sich ein explosives Gasgemisch durch die Kapillare hindurch entzündete und einen sehr schweren Unglücksfall veranlafte.

² Vergl. DENNIS und EDGAR, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 1897.

³ *Bull. Soc. Chim.* 1897, 832.

⁴ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 20, 343.

⁵ *Zeitschr. anal. Chem.* 28, 288; HEMPEL: „Gasanalyt. Methoden“, S. 223.

⁶ HEMPEL, „Gasanalytische Methoden“, S. 35 (Fig. 21 b).

⁷ Ebendasselbst S. 102 (Fig. 44).

drähte ist der WINKLER'schen vorzuziehen, da die relative Lage der Drähte zu einander dieselbe bleibt, wenn der Stopfen in die Pipette hineingesteckt wird, und da, wie man nachher sehen wird, die Anwendung irgend eines Cementes vermieden wird. Die oberen Enden der Kupferdrähte werden durch eine Platinspirale d verbunden, wobei der Kontakt zwischen Platin und Kupfer einfach dadurch hergestellt wird, daß der Platindraht einige Male um den Kupferdraht herumgewickelt wird. Der Platindraht ist etwa $\frac{1}{4}$ mm dick und die Spirale, zu der er aufgewunden ist, hat einen Durchmesser von etwa 2 mm und enthält 20—30 Windungen. Nachdem die Spirale an den Kupferdrähten befestigt ist, wird sie in die Form eines horizontalen S gebogen. Unterhalb des Gummistopfens wird der dünnere Kupferdraht direkt an der Klemmschraube P_1 befestigt. Der Zwischenraum zwischen dem dickeren Kupferdraht und dem Glasrohr, durch welches er hindurchgeht, wird luftdicht durch ein überzogenes und mit Drahtligaturen befestigtes Stück Gummischlauches verschlossen. Das untere Ende dieses Kupferdrahtes ist vermittelt einer Klemmschraube e und eines passenden Drahtes mit der Polklemme P_2 verbunden. Die beiden Klemmen P_1 und P_2 sind natürlich von dem eisernen Gestell isoliert.

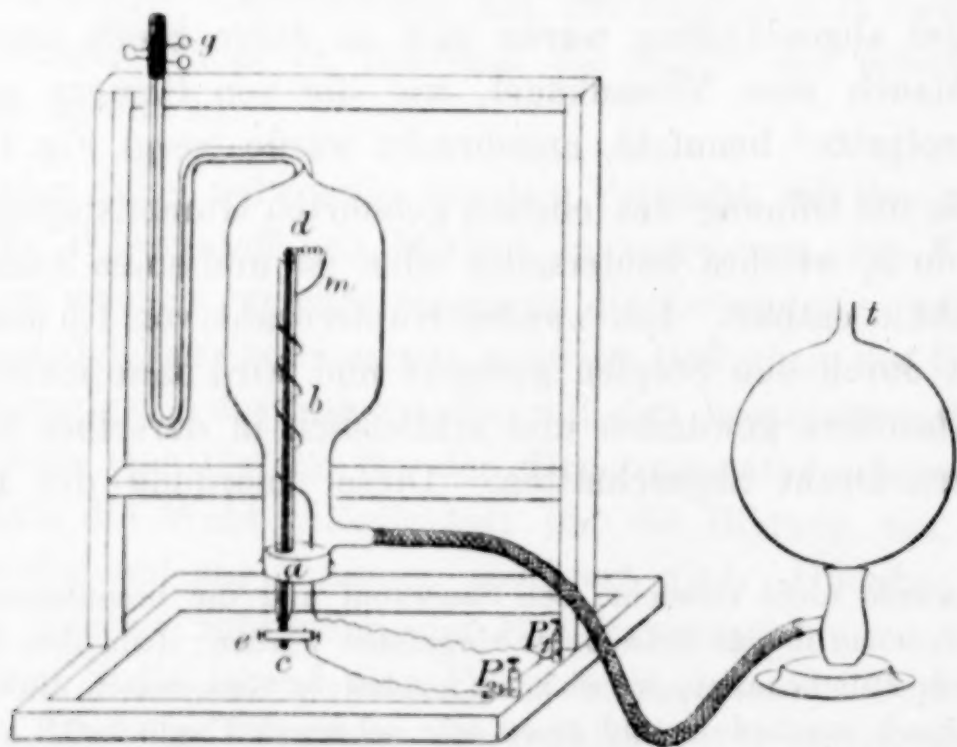


Fig. 1.

Nachdem der Gummistopfen mit der Spirale in die Pipette eingeführt ist und die Kupferdrähte mit den Klemmschrauben verbunden sind, wird Pipette und Kapillare durch Heben der Niveau-

kugel mit Quecksilber gefüllt. Der Quetschhahn *g* auf dem an der Kapillare befindlichen Gummischlauch wird hierauf geschlossen und dann mittelst einer Wasserluftpumpe an dem Rohre *t* gesaugt, so daß die Luft, die noch in dem Rohr *b* enthalten ist, völlig entfernt wird und diese sich völlig mit Quecksilber füllt.

Die Gasvolumina werden in einer einfachen Hempelbürette,¹ die von einem Wassermantel umgeben ist, abgemessen (vergl. Fig. 2).

Als Sperrflüssigkeit wurde Quecksilber verwendet, und um eine völlige Sättigung des Gases mit Wasserdampf zu sichern, wurde ein Tropfen Wasser auf dasselbe gebracht.

Das Arbeitsverfahren, wie es schließlich für die Verbrennung zur Ausführung kam, war folgendes:

Die Verbrennungspipette wird zunächst vollständig durch Hochheben der Niveaueugel mit Quecksilber gefüllt und dann eine gemessene Quantität des zu verbrennenden Gases in dieselbe hineingebracht. Hierauf wird ein Sauerstoffvolumen, welches mehr als hinreichend für die Verbrennung ist, in die Bürette hineingesaugt und sein Volumen notiert. Alsdann wird die Bürette auf die gewöhnliche Weise durch eine gebogene Kapillarröhre mit der Pipette verbunden (vergl. Fig. 2) und die Niveaugefäße von Pipette und Bürette so eingestellt, daß die Gase in beiden Meßgefäßen nahezu unter Atmosphärendruck stehen; hierauf wird der bereits vorher auf den Verbindungsschlauch zwischen der Bürette und ihrem Niveaurohr aufgesteckte Schraubenquetschhahn *k* zugeschraubt, so daß eine Bewegung des Quecksilbers in der Bürette nicht stattfinden kann. Jetzt wird das Niveaurohr der letzteren so hoch aufgestellt, daß beim Öffnen des Quetschhahnes *k* gerade bis zum höchsten Punkt der Bürette steigen, aber nicht in die Pipette übertreten kann. Nachdem dann die Quetschhähne *o*, *o* auf den Verbindungsschläuchen zwischen Bürette und Pipette geöffnet sind, wird der elektrische Strom, dessen Stärke gerade so bemessen ist, daß er die Spirale im Rotglühen erhält, geschlossen.

Es kann natürlich irgend eine Stromquelle, die einen Strom von hinreichender Stärke giebt, benutzt werden, um den Platindraht auf Rotglut zu erhitzen. Wenn dem Experimentator der Strom einer Dynamo- oder einer Akkumulatorenbatterie zur Verfügung

¹ HEMPEL, „Gasometrische Methoden“, S. 22 (Fig. 17).

steht, so ist die in Fig. 2 gezeichnete einfache Anordnung empfehlenswert. Der Strom geht hier durch den Widerstandsrahmen *F* (er bestand bei unseren Versuchen aus einem kleinen Rahmen, wo Neusilberdrahtwiderstände von ca. 1.5 mm Durchmesser aufgespannt waren); die Polklemmen der Verbrennungspipette sind mit dem Widerstandsrahmen durch die biegsamen Drähte *v* und *w* verbunden, deren Enden einfach in die Spiralen eingehakt werden. Durch diese

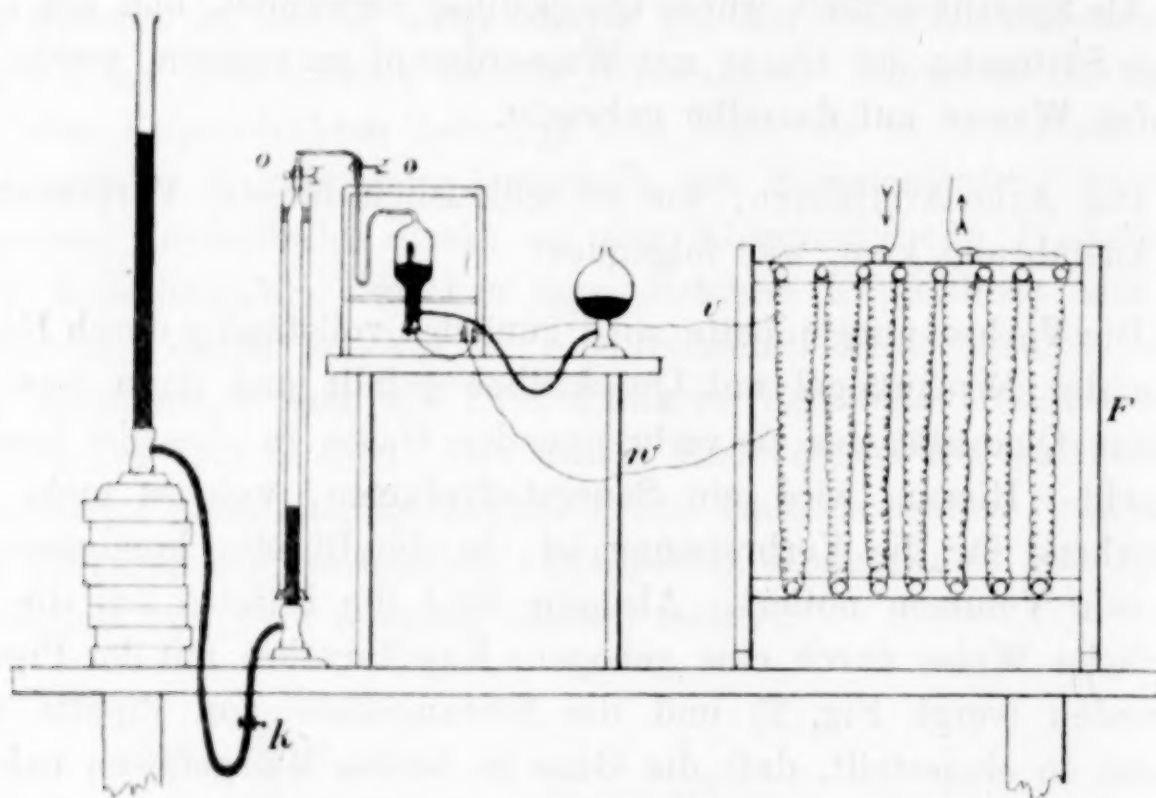


Fig. 2.

Anordnung wird es möglich, den durch die Platinspirale gehenden Strom einfach dadurch stärker oder schwächer zu machen, daß man das Ende von *w* in größerer oder geringerer Entfernung von *v* befestigt.

Wenn die Platinspirale auf die richtige Temperatur erhitzt ist, wird der Schraubenquetschhahn *k* vorsichtig geöffnet und ein langsamer, stetiger Sauerstoffstrom in die Pipette übergeführt. Man kann pro Minute etwa 10—20 ccm Sauerstoff in die Pipette einströmen lassen, doch hängt naturgemäß die Menge desselben von der Länge und Temperatur der benutzten Spirale ab. Die Verbrennung geht ruhig, ohne Flammenerscheinung vor sich, und wenn die Operation richtig geleitet wird, so kann keine Explosion eintreten, da das brennbare Gas und der Sauerstoff sich in zwei verschiedenen Gefäßen befinden und in dem Maße, wie sie zusammentreten, sogleich verzehrt werden. Nachdem aller Sauerstoff in die Pipette übergetreten ist, wird die

Spirale noch ca. 1 Minute auf Rotglut erhitzt, um sicher eine vollständige Verbrennung des Gases zu erzielen. War nur Wasserstoff vorhanden, so ist dieser schon bestimmt verbrannt, sobald die genügende Sauerstoffmenge eingetreten ist. Nach beendigter Verbrennung wird das in der Pipette vorhandene Gas in die Bürette übergeführt und sein Volumen bestimmt.

Die zur Verbrennung gelangende Gasmenge ist nur durch die Kapazität der Meßbürette begrenzt; doch wendet man in passender Weise weder von dem zu verbrennenden Gase noch vom Sauerstoff mehr als 100 ccm an, und auch das Volumen des Rückstandes soll nicht größer sein. Die Menge des Gases in der Pipette soll jederzeit während der Verbrennung so groß sein, daß das Quecksilber nicht über die Spirale ansteigt und so Kurzschluß hervorruft. Dieser Fall würde eintreten, wenn man reinen Wasserstoff mit reinem Sauerstoff verbrennt; man kann aber diese Schwierigkeit vermeiden, wenn man 100 ccm Wasserstoff nicht mit reinem Sauerstoff, sondern mit ungefähr 95 ccm einer Mischung gleicher Teile Sauerstoff und Luft behandelt.

In den folgenden Tabellen sind die Resultate zusammengestellt, welche in dem beschriebenen Apparat bei der Bestimmung von Wasserstoff, Kohlenoxyd und des Rückstandes von Leuchtgas erhalten wurden; bei letzterem sowohl vor als nach der Absorption des Kohlenoxyds. Es sind weder für die geringen Temperaturschwankungen noch für eine etwaige Änderung des Barometerstandes während des Versuches Korrekturen angebracht.

Wasserstoff.

Der Wasserstoff wurde hergestellt durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Zink;¹ die Dämpfe der ersteren wurden durch Schütteln des Gases mit starker Kalilauge entfernt.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX*	X*
Angew. Wasserstoff ccm	99.6	100.0	98.6	99.8	99.4	95.35	97.5	51.15	35.0	34.75
Zusatz von O und Luft ccm	99.6	99.95	99.9	100.0	99.1	96.6	99.75	48.95	100.0	100.0
Gesamtvolumen ccm	199.2	199.95	198.5	199.8	198.5	191.95	197.25	100.1	135.0	134.75
Rückstand nach der Verbrennung ccm	50.0	50.1	50.8	50.55	49.7	49.1	51.2	23.4	82.65	82.75
Kontraktion ccm	149.2	149.85	147.7	149.25	148.8	142.85	146.05	76.7	52.35	52.0
Gefundene H-Menge ccm	99.47	99.9	98.47	99.5	99.3	95.23	97.37	51.13	34.9	34.67
Gefundene Procente Wasserstoff	99.9	99.9	99.9	99.7	99.9	99.9	99.9	100.0	99.7	99.8

* In den Reihen IX und X wurde nur Luft zugesetzt und geringere Mengen von Wasserstoff genommen. Die Resultate sind ziemlich gut, aber nicht so zufriedenstellend wie die mit dem Luftsauerstoffgemisch erhaltenen.

Kohlenoxyd.

Das Gas wurde durch Erhitzen von Oxalsäure mit Schwefelsäure erhalten. Das gleichzeitig entstehende Kohlendioxyd wurde durch Ätzkali entfernt. Eine doppelte volumetrische Analyse des Gases durch Absorption mit Kupferchlorür zeigte, daß es 99.7% CO enthielt. Das bei dieser und den übrigen Verbrennungen verwendete Sauerstoffgas war durch Erhitzen von Kaliumchlorat und Mangandioxyd dargestellt und durch Schütteln mit Kalilauge gereinigt. Bei der Absorption mit alkalischer Pyrogallollösung erwies es sich als fast rein, da es 99.9% enthielt.

¹ Vergl. COOKE und RICHARDS, *Amer. Chem. Journ.* (1888) 10, 100.

Es vereinigen sich zwei Volumina Kohlenoxyd mit einem Volumen Sauerstoff zu zwei Volumina Kohlensäure; das angewandte Kohlenoxydvolumen ist also gleich dem gebildeten Kohlensäurevolumen oder dem doppelten Volumen der nach der Verbrennung resultierenden Kontraktion. In der folgenden Tabelle der Resultate sind die nach beiden Methoden berechneten Prozente des gefundenen Kohlenoxyds aufgeführt. Es sind auch die gefundenen Prozente CO angegeben, die unter der Annahme, daß das Gas nur 99.7 % CO enthielt, wie die Absorption mit Kupferchlorür ergab, berechnet wurden.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Angewandt CO ccm	73.1	60.7	82.1	80.95	78.1	77.95	83.05	79.0
Angew. Sauerstoff ccm	50.7	49.65	52.2	49.8	50.55	50.8	52.4	50.4
Gesamtvolumen ccm	123.8	110.35	134.3	130.75	128.65	128.75	135.45	129.4
Rückstand nach der Verbrennung ccm	87.4	80.1	93.3	90.4	89.65	89.8	93.95	89.95
Kontraktion ccm	36.4	30.25	41.0	40.35	39.0	38.95	41.50	39.45
Rückstand nach Ab- sorp. v. CO ₂ in KOH	14.5	19.5	11.5	9.6	11.7	12.05	11.05	11.25
Kohlendioxyd ccm	72.9	60.6	81.8	80.8	77.95	77.75	82.90	78.70
Prozente CO aus der Kontraktion ber.	99.6	99.7	99.9	99.7	99.9	99.9	99.9	99.9
Proz. CO aus dem ge- bildeten CO ₂ ber.	99.7	99.8	99.6	99.8	99.8	99.7	99.8	99.6
Prozente CO aus der Kontraktion unter d. Annahme, daß 99.7 Proz. reines CO ent- halten sind	99.9	100.0	100.2	100.0	100.2	100.2	100.2	100.2
Proz. CO aus CO ₂ berechnet unter der Annahme, daß das Gas 99.7 Proz. CO enthielt	100.0	100.1	99.9	100.1	100.1	100.0	100.1	99.9

Methan.

Methan wurde zuerst aus Zinkstaub und Chloroform in wässrig-alkoholischer Lösung nach den Angaben von SABANEJEFF,¹ die von PHILLIPS² empfohlen werden, dargestellt. Das Produkt war jedoch nicht brauchbar, da es nicht nur Dämpfe von Alkohol und Chloroform, sondern auch Wasserstoff enthielt. Das Gas wurde daher weiterhin aus Natriumacetat und Natronkalk durch Erhitzen dargestellt und der dabei gleichzeitig entstehende Wasserstoff durch Überleiten über Palladiumschwarz entfernt. Vier nach dieser Methode ausgeführte Bestimmungen des vorhandenen Wasserstoffes gaben die folgenden Resultate.

	I.	II.	III.	IV.
Angewandtes Gas ccm	99.2	100.0	99.55	99.2
Rückstand nach dem Überleiten über Palladiumschwarz ccm.	92.75	93.5	93.0	92.8
Wasserstoff ccm.	6.45	6.5	6.55	6.4
Wasserstoff %	6.5	6.5	6.6	6.5

Es war zu erwarten, daß der nach der Wasserstoffbestimmung verbleibende Rückstand reines Methan sein würde; als jedoch 40.75 ccm desselben mit Sauerstoff in der Verbrennungspipette verbrannt wurden, betrug die Kontraktion 81.65 ccm und es bildeten sich 42.5 ccm Kohlensäure, woraus sich ergibt, daß noch ein Gas mit mehr als einem Atom Kohlenstoff im Molekül vorhanden war. Das Gas war also nicht rein genug, um zuverlässige Daten für die Bestimmung der Genauigkeit der Verbrennungsmethode zu geben; leider hatten wir nicht hinreichend Zeit, um neue Versuche über die Darstellung von reinem Methan anzustellen. Um daher wenigstens indirekt einige Resultate über die Genauigkeit der Methode für die Methanbestimmung zu erhalten, wurde eine Reihe von Verbrennungen des Leuchtgasrückstandes nach Entfernung der absorbierbaren Bestandteile vorgenommen.

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **9**, 1810.

² *Amer. Chem. Journ.* **16**, 172.

Gleichzeitige Verbrennung und Bestimmung von Wasserstoff und Methan.

Leuchtgas wurde zur Entfernung von Kohlenwasserstoffdämpfen und von schweren Kohlenwasserstoffen in rauchende Schwefelsäure eingeleitet, dann zur Entfernung des Sauerstoffes mit alkalischer Pyrogallollösung geschüttelt und hierauf mit Ätzkali behandelt; das Kohlenoxyd wurde durch Schütteln mit einer alten und einer frischen Kupferchlorürlösung entfernt. Gemessene Mengen des Rückstandes, der jetzt nur noch Wasserstoff, Methan und Stickstoff enthielt, wurden dann in die Verbrennungspipette gebracht und nach der oben beschriebenen Methode mit Sauerstoff verbrannt.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Angewandter Gasrückstand ccm	61.4	64.5	67.0	64.0	65.7
Angew. Sauerstoff ccm	98.5	96.55	98.55	97.6	100.0
Gesamtvolumen ccm	159.9	161.05	165.55	161.6	165.7
Rückstand nach der Verbrennung ccm	58.8	54.95	55.3	56.3	57.6
Kontraktion ccm	101.1	106.1	110.25	105.3	108.1
Rückstand n. d. Absorption CO_2 in KOH	34.3	29.15	28.6	30.7	31.4
Gefundenes CO_2 ccm	24.5	25.8	26.7	25.6	26.2
Wasserstoff %	56.4	56.3	56.6	56.4	56.5
Methan %	39.9	40.00	39.9	40.0	39.9
Stickstoff (Diff.) %	3.7	3.7	3.5	3.6	3.6

Um einen Begriff von der relativen Genauigkeit und Konstanz der Resultate nach der Verbrennungs- und Explosionsmethode in der Hand desselben Experimentators zu erhalten, wurden zwei Analysen desselben Gasrückstandes in der HEMPEL'schen Gasexplosionspipette ausgeführt, wobei gleichfalls Quecksilber als Sperrflüssigkeit verwendet wurde.

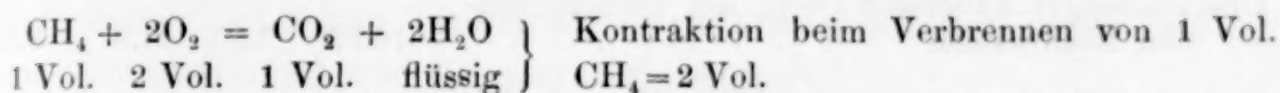
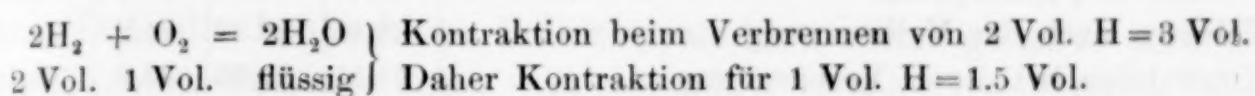
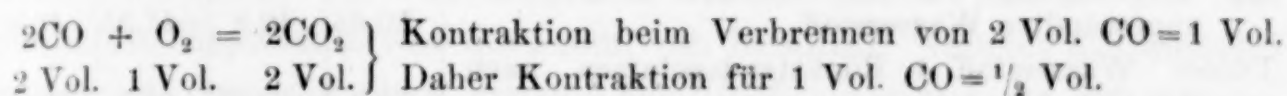
	I.	II.
Angewandter Gasrückstand ccm	12.0	12.35
Zugesetzte Luft ccm	83.2	83.45
Gesamtvolumen ccm	95.2	95.8
Rückstand nach der Explosion ccm	75.3	75.25
Kontraktion ccm	19.9	20.55
Rückstand nach der Absorption von CO ₂ in KOH	70.35	70.2
CO ₂ gefunden ccm	4.95	5.05
Wasserstoff %	55.3	56.4
Methan %	41.3	40.9
Stickstoff (Differenz) %	3.4	2.7

Gleichzeitige Verbrennung und Bestimmung von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan.

Eine Mischung der genannten Gase mit Stickstoff wurde dadurch erhalten, daß man aus Leuchtgas mit den üblichen Absorptionsmitteln nur die Kohlenwasserstoffdämpfe, die schweren Kohlenwasserstoffe, Sauerstoff und Kohlensäure entfernte. Ein gemessenes Volumen des Rückstandes wurde in die Verbrennungspipette übergeführt und mit Sauerstoff verbrannt. Das rückständige Gas wurde hierauf in die Bürette übergeführt, um die Kontraktion zu bestimmen, weiterhin in der Kalilaugepipette von Kohlensäure befreit und sein Volumen nochmals bestimmt. Unterdessen war in die Verbrennungspipette ein bekanntes Volumen Wasserstoff hineingebracht worden. Die Pipette wurde wieder auf die gewöhnliche Weise mit der Bürette, die noch den Gasrest von Stickstoff und Sauerstoff enthielt, verbunden, sodann wurde der elektrische Strom geschlossen und der Sauerstoff langsam in den Wasserstoff übergeführt. Aus der resultierenden Kontraktion kann der vorhandene Überschufs an Sauerstoff berechnet werden und die Differenz zwischen dieser Zahl und dem

zuerst angewendeten Sauerstoffvolumen giebt die Menge des bei der Verbrennung von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan verbrauchten Sauerstoffes.

Nachdem auf diese Weise die bei der Verbrennung auftretende Kontraktion, die Menge des gebildeten Kohlendioxyds und das verbrauchte Sauerstoffvolumen bestimmt ist, haben wir alle Daten für die Berechnung der vorhanden gewesenen Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan und Stickstoff. Die sich bei diesen Vorgängen abspielenden Reaktionen und die infolgedessen auftretenden Volumenänderungen sind folgende:¹



Aus den vorstehenden Gleichungen ergibt sich:

$$\text{Kontraktion} = \frac{1}{2}\text{CO} + \frac{3}{2}\text{H} + 2\text{CH}_4.$$

$$\text{Gebildetes Kohlendioxyd} = \text{CO} + \text{CH}_4.$$

$$\text{Verbrauchter Sauerstoff} = \frac{1}{2}\text{CO} + \frac{1}{2}\text{H} + 2\text{CH}_4.$$

Aus diesen letzten drei Gleichungen läßt sich eine Anzahl von Formeln für die Berechnung der verschiedenen Komponenten der ursprünglichen Gasmischung ableiten. NOYES und SHEPARD gaben:

1. $\text{H} = \text{Kontraktion} - \text{weniger verbrauchtem Sauerstoff.}$
2. $\text{CO} = \frac{2}{3}(2\text{CO}_2 + \frac{1}{2}\text{H} - \text{weniger verbrauchtem Sauerstoff}).$
3. $\text{CH}_4 = \text{CO}_2 - \text{CO.}$
4. $\text{N} = \text{Ursprüngliches Volumen} - (\text{H} + \text{CO} + \text{CH}_4).$

An Stelle von 2. und 3. kann man auch setzen:

$$\text{CO} = \text{CO}_2 - \text{CH}_4 \text{ und}$$

$$\text{CH}_4 = \frac{2 \text{ Kontraktion} - \text{CO}_2 - 3\text{H}}{3}.$$

Wenn in dem ursprünglichen Gasgemisch kein Stickstoff vorhanden ist, so können die folgenden Gleichungen von VIGNON benutzt werden, in denen V das Volumen des zur Verbrennung angewendeten Gases bezeichnet.

$$\text{H} = V - \text{CO}_2.$$

$$\text{CO} = \frac{1}{3}\text{CO}_2 + V - \frac{2}{3} \text{ Kontraktion.}$$

$$\text{CH}_4 = \frac{2}{3}\text{CO}_2 + \frac{2}{3} \text{ Kontraktion} - V.$$

¹ Vergl. VIGNON, *Bull. Soc. Chim.* 1897, 832.

	I.	II.	III.	IV.
	ccm	ccm	ccm	ccm
Angew. Volumen des Gasrückstandes . . .	83.45	85.05	83.05	86.95
Zugesetzter Sauerstoff	97.65	96.25	97.9	99.95
Gesamtvolumen	181.10	181.30	180.95	186.90
Volumen nach der Verbrennung	49.3	46.95	49.75	49.5
Kontraktion nach der Verbrennung . . .	131.8	134.35	131.2	137.4
Volumen nach Absorption von CO ₂	13.05	10.15	13.75	12.0
Volumen des bei der Verbrennung gebil-				
deten Kohlendioxyds	36.25	36.8	36.0	37.5
Zur Bestimmung des überflüssigen Sauerstoffes				
angewandter Wasserstoff	50.65	40.8	41.35	40.9
Dieser Wasserstoff + Rückstandsvolumen nach				
der CO ₂ -Absorption	63.7	50.95	55.1	52.9
Volumen nach der Verbrennung	32.15	28.3	21.2	24.75
Kontraktion bei dieser Verbrennung	31.55	22.65	33.9	28.15
Überschüssiger Sauerstoff (= $\frac{1}{3}$ der vorhergehen-				
den Kontraktion	10.52	7.55	11.3	9.38
Bei der Verbrennung von CO, H und CH ₄				
verbraucher Sauerstoff	87.13	88.70	86.6	90.57

Die aus den obigen Zahlen berechneten Prozente der verschiedenen Gase sind die folgenden:

	%	%	%	%
Kohlenoxyd	6.2	6.1	6.2	6.0
Wasserstoff	53.5	53.7	53.7	53.9
Methan	37.3	37.2	37.2	37.1
Stickstoff (Diff.) . . .	3.0	3.0	2.9	3.0

Bei der Ausführung der verschiedenen Verbrennungen, deren Resultate soeben aufgeführt sind, wurde beobachtet, daß bei den Gasen von geringerem Molekulargewicht ein bedeutend stärkerer Strom nötig war, um die Spirale im Glühen zu halten, als bei den schweren Gasen; dies ist wahrscheinlich eine Folge der verschiedenen spezifischen Wärmen und der verschiedenen Geschwindigkeit der Gasmoleküle. Besonders auffallend ist diese Erscheinung bei der Verbrennung des Wasserstoffes, bei welcher mit fortschreitender Verbrennung die Stromstärke herabgemindert werden muß, weil sonst der Strom, der in reinem Wasserstoff die Spirale nur auf Rotglut erhitzt, in dem zurückbleibenden Gemisch von Sauerstoff und Stickstoff dieselbe schmelzen würde. Eine interessante Beobachtung, die

während der Ausführung der Arbeit gemacht wurde, ist, daß beim Erhitzen von Methan und Wasserdampf durch die Spirale sich der der folgenden Gleichung entsprechende Vorgang abspielt: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$.¹ Demgemäß sollte 1 Vol. Methan 4 Vol. der Mischung von CO und H geben. Ein nach dieser Richtung angestellter Versuch zeigte, daß 24.1 ccm unreines Methan sich auf 74.5 ccm expandierten, von denen Kupferchlorür 16.5 ccm absorbierte. Es ergibt sich hieraus, daß in dem ursprünglichen Gase 16.5 ccm Methan vorhanden waren, welche, mit Wasserdampf erhitzt, eine Volumenvermehrung von 49.5 ccm hätten geben sollen. Die beobachtete Expansion war 50.4 ccm, ein Resultat, welches hinreichend genau ist, um die oben angegebene Reaktionsgleichung zu stützen.

Daß die beobachtete Volumenzunahme nicht genauer mit der berechneten übereinstimmt, hat zweifellos seinen Grund darin, daß Kohlenoxyd bei hohen Temperaturen mit Wasserdampf unter Bildung von Kohlendioxyd und Wasserstoff reagiert.²

Diese Annahme bestätigen wir durch den folgenden Versuch: 79.75 ccm reines, feuchtes Kohlenoxyd wurden in die Verbrennungspipette gebracht und dann die Spirale ca. 5 Minuten lang erhitzt. Das Volumen des Gases stieg hierdurch auf 82.75 ccm, und es hatten sich, wie durch Absorption mit Kalilauge nachgewiesen wurde, 3.05 ccm Kohlendioxyd gebildet.

¹ Vor einigen Jahren beobachtete COQUILLION dieselbe Reaktion bei Anwendung einer rotglühenden Palladiumspirale (*Compt. rend.* **86**, 1198).

² DIXON, *Journ. Chem. Soc.* **49**, 99—100.

Cornell University, Ithaca, N. Y., Juli 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. November 1898.

Die Anwendung des Jods bei der Analyse der Alkalien und Säuren.

Von

CLAUDE F. WALKER und DAVID H. N. GILLESPIE.¹

Es ist eine bekannte Thatsache, daß beim Zusatz einer freien Mineralsäure zu einem neutralen Gemisch eines Jodats und eines Jodids das Jodat unter Bildung von freiem Jod nach der folgenden Gleichung reduziert wird



Diese Reaktion verläuft vollständig und ist unter den gewöhnlichen Bedingungen der Analyse nicht umkehrbar; sie kann daher für die Bestimmung des in einer Lösung von unbekannter Zusammensetzung vorhandenen Jodats oder Jodids sowohl, wie für die Bestimmung der freien Säure benutzt werden. Soll das in einer Lösung enthaltene Jodat bestimmt werden, so wird zu der Lösung ein Überschufs von Jodid, sowie freie Säure zugesetzt, das ausgeschiedene Jod direkt mit Natriumthiosulfat oder arseniger Säure titriert und dann $\frac{1}{6}$ des gefundenen Jods als ursprünglich in dem Jodat vorhanden in Rechnung gesetzt.² Ist andererseits eine Lösung, die Jodit enthält, zu analysieren, so wird dieselbe mit einem Überschufs von Jodat und freier Mineralsäure versetzt, worauf das ausgeschiedene Jod direkt in alkalischer Lösung mit arseniger Säure titriert wird. Von der gefundenen Menge werden $\frac{5}{6}$ als ursprünglich vorhandenen Jodid in Rechnung gestellt.³ — Handelt es sich schließlich um die Analyse einer Lösung, die freie Säure enthält, so wird dieselbe mit einem Überschufs an Jodat und Jodid versetzt,

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

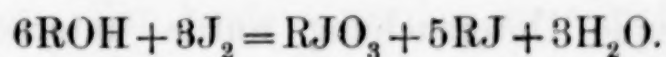
² RAMMELSBERG, *Pogg. Ann.* 135, 493; WALKER, *Z. anorg. Chem.* 16, 99.

³ GOOCH und WALKER, *Amer. Journ. Sc. (Sill.)* 3, 293.

das ausgeschiedene Jod wird direkt mit Natriumthiosulfat titriert und das Äquivalent der Säure für das ganze ausgeschiedene Jod in Rechnung gestellt.¹

GRÖGER hat diese letztere Methode zur direkten Analyse verschiedener Mineralsäuren angewendet und hat bedeutend bessere Resultate erhalten, als bei der Benutzung pflanzlicher Indikatoren. Auch indirekt hat GRÖGER Lösungen der freien Alkalien und Karbonate analysiert, indem er dieselben in ein gemessenes, überschüssiges Volumen Säure, deren Titer vorher nach der beschriebenen Methode gestellt war, einfließen ließ und dann nach der gleichen Methode den Überschuss an Säure zurücktitrierte. Die einzige Schwierigkeit in diesem GRÖGER'schen Verfahren liegt darin, daß unter den vorhandenen Versuchsbedingungen die Endreaktion zwischen Jod und Thiosulfat einigermaßen unscharf wird, weil wegen der fortwährenden langsamen Jodadscheidung die Farbe stets wieder in blau umschlägt.

Wenn Jod auf eine Lösung eines Metallhydroxydes einwirkt bei einer Temperatur, die hoch genug ist, um die eventuell entstandenen geringen Mengen von Hypojoditen zu zerstören, so bildet sich schließlich eine vollkommen neutrale Lösung von Jodat und Jodid nach der folgenden Gleichung:



PHELPS² hat nachgewiesen, daß wenigstens beim Baryumhydroxyd die Reaktion unter den Versuchsbedingungen der Analyse regelmäßig und vollständig verläuft und daß überschüssiges Jod völlig unangegriffen in der neutralen Lösung bleibt und direkt mit arseniger Säure titriert werden kann. PHELPS verwendet diese Reaktion nicht nur zur Titerstellung von Barytlösungen, indem er diese in einer verschlossenen Flasche mit überschüssigem Jod kocht, sondern er basiert auch darauf eine Differenzmethode zur Bestimmung von Kohlensäure, indem er das frei gemachte Gas in eine gemessene Menge Barytwasser eintreten läßt und dann den Überschuss desselben in Gegenwart des Baryumkarbonates mit Jod kocht. Die guten Resultate, die PHELPS mit Baryumhydroxyd erhalten hatte, legten den Gedanken nahe, die Analyse von Alkalihydroxyd und eventuell von Alkalikarbonat nach einer einfacheren Methode als der

¹ KJELDAHL, *Zeitschr. anal. Chem.* **22**, 386; FURRY, *Amer. Chem. Journ.* **6**, 341; GRÖGER, *Zeitschr. angew. Chem.* **1894**, 52.

² *Amer. Journ. Sc. (Sill.)* **2**, 70.

GRÖGER'schen durch direkte Behandlung dieser Körper mit Jod in heißer Lösung zu versuchen. Außerdem erschien es möglich, die PHELPS'sche Differenzmethode nicht nur bei Kohlensäure, sondern auch bei jeder beliebigen Säure oder irgend einer anderen Verbindung, welche mit den Metallhydroxyden wohldefiniert und vollständig reagiert, anzuwenden, vorausgesetzt natürlich, daß das gebildete lösliche oder unlösliche Produkt beim Erhitzen mit Jod nicht angegriffen wird. Indessen mußte die PHELPS'sche Methode etwas modifiziert werden, um nicht größere abgemessene Mengen Jod in verschlossenen Flaschen behandeln zu müssen, auf welche Weise allein ein mechanischer Verlust durch Erhitzen vermieden werden kann. Die Anwendung der Kochflasche wurde daher ganz aufgegeben; die zu analysierende Hydroxydlösung wurde vielmehr mit einem annähernd gemessenen Überschuss von Jodlösung versetzt, in einen Erlenmeyerkolben, der lose verschlossen war, um Verluste durch Spritzen zu vermeiden, gebracht und dann der Jodüberschuss fortgekocht. Nach dem Abkühlen wurde die zurückgebliebene farblose Flüssigkeit, welche ein neutrales Gemisch von Jodid und Jodat enthielt, mit einer Mineralsäure angesäuert und das freigemachte Jod mit Thiosulfat titriert. Die gefundene Menge Jod ist der Menge des zur Analyse verwendeten Alkalis äquivalent.

Die vorliegende Untersuchung wurde unternommen zu dem Zwecke, die Grenzen der Reaktionen zwischen Jod einerseits und Baryumhydroxyd, Kaliumhydroxyd und Natriumkarbonat andererseits festzustellen, sowie die Möglichkeit ihrer Anwendung für die Analyse zu studieren.

Es wurde bald gefunden, daß die Reaktion zwischen Jod und Natriumkarbonat von der Zeit, den angewendeten Mengen und der Temperatur abhängt und daß sie nur unter gewissen Bedingungen, die sich bei der Analyse nicht herstellen lassen, vollständig verläuft. Bei Baryum- und Kaliumhydroxyd ließen sich die Originalmethode von PHELPS und die oben beschriebene Modifikation anwenden. Die modifizierte Methode ist besser ausführbar und geht schneller vor sich, als die erstere. Die in beiden Fällen erhaltenen Resultate stimmten mit einander überein, waren jedoch um einen kleinen fast konstanten Betrag niedriger als die nach der gewichtsanalytischen oder der GRÖGER'schen Methode erhaltenen Resultate.

Dieser Fehler in dem PHELPS'schen Original- und modifizierten Verfahren wird vielleicht veranlaßt durch die Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure auf die alkalische Lösung während

der kurzen Zeit, wo sie mit der Atmosphäre in Berührung ist. Dies würde nun zwar den Wert der Methode für die genaue Bestimmung von Hydroxyden beeinflussen, nicht aber die Genauigkeit irgend einer auf die PHELPS'sche oder einer Modifikation derselben begründeten Differenzmethode. Bewiesen wird dies durch das PHELPS'sche Verfahren zur Bestimmung der Kohlensäure und durch die vorliegende Untersuchung über die Salz- und Schwefelsäure. Die Analysen der zwei Säuren wurden so ausgeführt, daß die zu untersuchende Lösung derselben in ein gemessenes Volumen von Baryum- oder Kaliumhydroxyd, dessen Titer vorher nach der modifizierten PHELPS'schen Methode eingestellt war, einfließen gelassen wurde. Der geringe Überschufs des Hydroxyds wurde sodann nach derselben Methode bestimmt; die so erhaltenen Resultate stimmten mit den nach der gravimetrischen und der GRÖGER'schen Methode erhaltenen überein. Es erscheint als wahrscheinlich, daß andere Säuren und Verbindungen, für die bisher keine schnell ausführbare jodometrische Methode bestand, nach einem dem beschriebenen ähnlichen Verfahren, welches bei Kohlen-, Salz-, und Schwefelsäure gute Resultate geliefert hat, analysiert werden können.

Zur Prüfung der Methode wurden $\frac{1}{10}$ -norm. Alkalihydroxydlösungen hergestellt, die sehr sorgfältig in verschlossenen Flaschen aufbewahrt wurden. Zur Analyse wurden die erforderlichen Mengen in automatisch sich füllenden Büretten, die gleichfalls mit einem Ventil versehen waren, abgemessen. Alle Gefäße, sowie das benutzte Wasser waren nach Möglichkeit von Kohlensäure befreit worden; die Operationen wurden möglichst schnell ausgeführt.

Bei der nach PHELPS ausgeführten Analyse wurde ein sorgfältig abgemessener Überschufs von $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung in eine kleine Ätherwaschflasche gebracht und möglichst schnell mit der gewünschten Menge Alkali versetzt.

Der Stopfen, an dem eine WILL-VARRENTRAPP'sche Absorptionskugel angeschmolzen war, wurde sodann auf die Flasche gesetzt und in die Kugel wurde eine 5%ige Jodkaliumlösung eingefüllt, um jedes Entweichen von Joddämpfen aus dem Apparat unmöglich zu machen. Der Apparat wurde sodann auf einer kleinen Flamme erhitzt, bis die Flüssigkeit siedete, event. wurde diese ganz kurze Zeit im Sieden erhalten und dann in fließendem Wasser abgekühlt. Inhalt von Kugel- und Verbindungsrohren wurde in den Kolben gespült, und der Überschufs des freien Jodes mit arseniger Säure zurücktitriert unter Zusatz von 5 ccm Stärkelösung. Um gegen

jeden mechanischen Verlust an Jod während des Kochens und gegen einen durch Karbonat oder andere vorhandene Verunreinigungen veranlassten Fehler gesichert zu sein, wurden eine Anzahl blinder Analysen ausgeführt.

Einige der mit Baryumhydroxyd erhaltenen Resultate sind in Tabelle I aufgeführt. Der Fehler der verschiedenen Analysen derselben Reihe ist nicht groß und die Resultate sind unabhängig von der zur Analyse verwendeten Menge der Substanz und dem angewandten Überschuss von Jod.

Tabelle I.

Analyse einer $\frac{1}{10}$ -norm. Baryumhydroxydlösung.

(Durch Kochen in einer mit Ventil verschlossener Flasche mit einem Überschuss von Jod.)

Nr.	Angewandtes Ba(OH)_2 cem	Angewandtes Jod g	Jod von Ba(OH)_2 verbraucht g	Ba(OH)_2 gefunden g	Im Mittel g	Fehler g
1	10	0.13	0.1054	0.0712	0.0699	+0.0013
2	10	0.14	0.1028	0.0692	0.0699	-0.0007
3	20	0.23	0.2072	0.1399	0.1398	+0.0001
4	20	0.25	0.2074	0.1401	0.1398	+0.0003
5	40	0.44	0.4143	0.2798	0.2796	+0.0002
6	40	0.44	0.4148	0.2802	0.2796	+0.0006
7	40	0.48	0.4160	0.2809	0.2796	+0.0013
8	40	0.48	0.4126	0.2786	0.2796	-0.0010
9	40	0.51	0.4115	0.2779	0.2796	-0.0017
10	40	0.51	0.4136	0.2793	0.2796	-0.0003

Die Analyse von Kaliumhydroxyd wurde in der gleichen Weise ausgeführt, wie die des Baryumhydroxyds und gab ähnliche Resultate, welche in Tabelle II (siehe S. 199) folgen.

Die Analyse nach der modifizierten PHELPS'schen Methode wurde folgendermaßen ausgeführt. In einen Erlenmeyerkolben brachte man eine passende Menge einer annähernd gemessenen $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung im Überschuss und liefs in diese das gewünschte Volumen der Alkalilösung hineinfliefsen. Der Kolben war durch ein kleines Ventil, welches aus einer Hälfte einer zweiseitenkelligen Calciumchloridtrockenröhre hergestellt war, verschlossen, um einen Verlust durch Spritzen zu vermeiden. Auf einer kleinen

Tabelle II.

Analyse von $\frac{1}{10}$ -norm. Kaliumhydroxydlösung.

(Durch Kochen in einer mit Ventil verschlossenen Flasche mit einem Überschuß von Jod.)

Nr.	Angewandtes KOH ccm	Angewandtes Jod g	Jod, von KOH verbraucht g	Gefundenes KOH g	Mittel g	Fehler g
1	10	0.20	0.1621	0.0716	0.0717	-0.0001
2	10	0.23	0.1631	0.0715	0.0717	-0.0002
3	15	0.30	0.2404	0.1063	0.1076	-0.0003
4	15	0.30	0.2429	0.1074	0.1076	-0.0002
5	15	0.34	0.2431	0.1075	0.1076	-0.0001
6	25	0.51	0.4089	0.1808	0.1792	+0.0016
7	25	0.51	0.4058	0.1794	0.1792	+0.0002

Flamme wurde sodann das Gefäß bis zum Sieden der Flüssigkeit erhitzt, und so lange gekocht, bis sowohl aus dieser als auch aus dem Ventilaufsatz jede Spur Jod entwichen war. Das Volumen der Flüssigkeit wurde sowohl vor als auch während des Kochens sorgfältig reguliert und immer möglichst gering bemessen; es betrug beim Beginn etwa 100 ccm, am Ende der Operation etwa 35 ccm. Beim Baryumhydroxyd mußte darauf geachtet werden, daß die Lösung genügend verdünnt war, um eine Abscheidung des schwer löslichen Baryumjodats zu verhindern. Um ein möglichst gleichmäßiges Kochen zu erzielen, wurde eine kleine Platinspirale in den Kolben hineingebracht. Nach Beendigung des Siedens wurde die farblose Flüssigkeit, die ein neutrales Gemisch von Jodat und Jodid enthielt, mit fließendem Wasser gekühlt und mit 10 ccm einer verdünnten Salzsäure (1:3) oder Schwefelsäure (1:3) versetzt. Das freigemachte Jod wurde direkt unter Zusatz von 5 ccm einer Stärkelösung mit Thiosulfat titriert. Bei Baryumhydroxyd wurde das Jod durch verdünnte Salzsäure (1:3) in Freiheit gesetzt, um nicht in Gegenwart des gefällten Baryumsulfats arbeiten zu müssen; bei Kaliumhydroxyd dagegen wurde verdünnte Schwefelsäure (1:3) angewendet. Da nach Untersuchungen von PICKERING¹ die Titrationen mit Thiosulfat in saurerer Lösung einen Fehler involvieren, wurde eine Reihe von blinden Analysen ausgeführt, aus denen hervorging, daß ein solcher Fehler, wenigstens unter den in den vorliegenden

¹ Journ. Lond. Chem. Soc. 37, 134.

Analysen herrschenden Bedingungen, nicht auftritt. Wie früher, so wurde auch in diesem Falle darauf gesehen, daß jeder mögliche Fehler, der durch die Gegenwart von Karbonat oder anderen Verunreinigungen in den Reagentien entstehen konnte, vermieden wurde.

In Tabelle III sind die Resultate einer Reihe von Analysen von Baryumhydroxydlösung nach der soeben beschriebenen, modifizierten Methode aufgeführt. Sie stimmen ziemlich gut mit den Resultaten in Tabelle I überein.

Tabelle III.

Analyse einer $\frac{1}{10}$ -norm. Baryumhydroxydlösung.

(Durch Kochen mit einem Überschuß von Jod in einem offenen Kolben bis zur Entfärbung und Ansäuern des Rückstandes.)

Nr.	Angewandtes Ba(OH)_2 ccm	Angewandtes Jod g	Von Ba(OH)_2 verbrauchtes Jod g	Gefundenes Ba(OH)_2 g	Mittel g	Fehler g
1	10	0.13	0.1023	0.0691	0.0695	- 0.0004
2	10	0.16	0.1020	0.0689	0.0695	- 0.0006
3	15	0.18	0.1548	0.1046	0.1043	+ 0.0003
4	15	0.20	0.1546	0.1045	0.1043	+ 0.0002
5	20	0.23	0.2049	0.1384	0.1390	- 0.0006
6	20	0.25	0.2058	0.1390	0.1390	\pm 0.0000
7	20	0.32	0.2065	0.1394	0.1390	+ 0.0004
8	25	0.29	0.2567	0.1734	0.1738	- 0.0004
9	25	0.32	0.2562	0.1730	0.1738	- 0.0008
10	40	0.47	0.4120	0.2783	0.2780	+ 0.0003
11	40	0.48	0.4119	0.2782	0.2780	+ 0.0002
12	40	0.48	0.4152	0.2804	0.2780	+ 0.0004
13	40	0.49	0.4109	0.2775	0.2780	- 0.0005

Die Resultate der mit Kaliumhydroxyd nach der modifizierten Methode ausgeführten Analysen sind in Tabelle IV enthalten; sie stimmen mit den in Tabelle II stehenden gut überein.

Tabelle IV.

Analyse von $\frac{1}{10}$ -norm. Kaliumhydroxydlösung.

(Durch Kochen mit einem Überschufs von Jod im offenen Kolben bis zur Entfärbung und Ansäuern des Rückstandes.)

Nr.	Angewandtes KOH	Angewandtes Jod	Durch KOH verbrauchtes Jod	Gefundenes Ba(OH)	Mittel	Fehler
	ccm	g	g	g	g	g
1	10	0.20	0.1624	0.0718	0.0721	-0.0003
2	10	0.23	0.1618	0.0715	0.0721	-0.0006
3	10	0.25	0.1622	0.1717	0.0721	-0.0004
4	15	0.30	0.2459	0.1087	0.1082	+0.0005
5	15	0.34	0.2473	0.1093	0.1082	+0.0011
6	15	0.38	0.2441	0.1079	0.1082	-0.0003
7	20	0.41	0.3274	0.1447	0.1442	+0.0005
8	20	0.46	0.3259	0.1441	0.1442	-0.0001
9	20	0.51	0.3269	0.1445	0.1442	+0.0003
10	25	0.51	0.4052	0.1791	0.1803	-0.0012
11	25	0.57	0.4082	0.1805	0.1803	+0.0002
12	25	0.63	0.4080	0.1804	0.1803	+0.0001

Eine gravimetrische Analyse der Baryumhydroxydlösung, bei der das Baryum als Sulfat gewogen wurde, ergab einen Gehalt von 0.1411 g Ba(OH)₂ in je 20 ccm. Die Analyse derselben Lösung nach der GRÖGER'schen Methode gab für das gleiche Volumen den Gehalt von 0.1420 g; wogegen nach dem PHELPS'schen Verfahren 0.1398 g und nach der modifizierten Methode 0.1390 g gefunden wurden. Dafs diese Differenz von 2 mg zwischen den gravimetrischen und GRÖGER'schen Bestimmungen einerseits und der PHELPS'schen und modifizierten Methode andererseits dem Einflufs der atmosphärischen Kohlensäure zugeschrieben werden kann, ist bereits erwähnt worden. Eine gravimetrische Analyse der Kaliumhydroxydlösung durch Verdampfen und Wägung als KCl gab 0.1111 g in 20 ccm übereinstimmend mit 0.1106 g nach der GRÖGER'schen Methode. Die Analyse nach der PHELPS'schen Methode und ihrer modifizierten Form ergab für die gleiche Lösung 0.1076 g bzw. 0.1082 g. Diese Resultate stimmen vollkommen mit den beim Baryumhydroxyd erhaltenen überein.

Bei der Anwendung des modifizierten PHELPS'schen Verfahrens zur indirekten Bestimmung von Salz- bzw. Schwefelsäure war die Ausführung genau so wie bei der Bestimmung von Baryum- und

Kaliumhydroxyd in Tabelle III und IV beschrieben ist. Die zu analysierende saure Lösung wurde in einen Erlenmeyerkolben gebracht, ein gemessener Überschuss von titriertem Alkali hinzugefügt und dann die Operation wie beschrieben zu Ende geführt. Es fand sich, daß Baryumhydroxyd und Kaliumhydroxyd ohne Unterschied in der Genauigkeit zur Analyse von Salz- bzw. Schwefelsäure angewendet werden kann.

Die Resultate sind in den Tabellen V, IV und VII zusammengestellt.

Tabelle V.

Analyse von $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure.

(Durch Zusatz eines Überschusses von $\frac{1}{10}$ -norm. Baryumhydroxydlösung, Kochen mit einem Überschuss von Jod bis zur Entfärbung und Ansäuern des Rückstandes.)

Nr.	Angewandtes HCl cem	Angewandtes Ba(OH) ₂ g	Durch HCl verbrauchtes Ba(OH) ₂ g	Gefundenes HCl g	Mittel g	Fehler g
1	15	0.17	0.1128	0.0480	0.0476	+0.0004
2	15	0.17	0.1118	0.0475	0.0476	-0.0001
3	15	0.17	0.1112	0.0473	0.0476	-0.0003
4	25	0.26	0.1860	0.0791	0.0794	-0.0003
5	25	0.26	0.1866	0.0794	0.0794	±0.0000
6	35	0.34	0.2634	0.1120	0.1111	+0.0009
7	35	0.34	0.2603	0.1107	0.1111	-0.0004

Tabelle VI.

Analyse von $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure.

(Durch Zusatz eines Überschusses von $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge, Kochen mit überschüssigem Jod bis zur Entfärbung und Ansäuern des Rückstandes.)

Nr.	Angewandtes HCl cem	Angewandtes KOH g	KOH durch HCl verbraucht g	Gefundenes HCl g	Mittel g	Fehler g
1	20	0.14	0.0972	0.0633	0.0633	±0.0000
2	20	0.14	0.0975	0.0634	0.0633	+0.0001
3	25	0.14	0.1222	0.0795	0.0791	+0.0004
4	25	0.14	0.1207	0.0785	0.0791	-0.0006

Tabelle VII.

Analyse von $\frac{1}{10}$ -norm. Schwefelsäure.

(Durch Zusatz von $\frac{1}{10}$ -norm. Baryumhydroxydlösung im Überschufs, Kochen mit überschüssigem Jod bis zur Entfärbung und Ansäuern des Rückstandes.)

Nr.	Angewandtes H_2SO_4	Angewandtes $\text{Ba}(\text{OH})_2$	$\text{Ba}(\text{OH})_2$ durch H_2SO_4 verbraucht	Gefundenes H_2SO_4	Mittel	Fehler
	ccm	g	g	g	g	g
1	10	0.21	0.0884	0.0506	0.0498	+0.0008
2	10	0.21	0.0880	0.0503	0.0498	+0.0005
3	15	0.30	0.1328	0.0754	0.0748	+0.0006
4	15	0.30	0.1313	0.0751	0.0748	+0.0003
5	25	0.43	0.2168	0.1239	0.1246	−0.0007
6	30	0.43	0.2600	0.1481	0.1495	−0.0014

Eine Analyse der Salzsäure nach der GRÖGER'schen Methode, die in allen Fällen sich als übereinstimmend mit der gravimetrischen erwiesen hatte, gab als Gehalt für 25 ccm 0.0801 g HCl, während nach der neuen Methode übereinstimmend 0.0794 g und 0.0791 g gefunden wurden. Eine Analyse der Schwefelsäure nach GRÖGER ergab für 25 ccm 0.1241 g H_2SO_4 , übereinstimmend mit 0.1246 g nach der neuen Methode.

Die vorliegende Untersuchung zeigt, dafs die Reaktion zwischen Jod und den Hydroxyden der Alkali- und Erdalkalimetalle in heifser Lösung unter den gegebenen Bedingungen der Analyse regelmäfsig und vollständig verläuft, ohne durch die Massenwirkung eines grofsen Überschusses von Jod beeinflusst zu werden. Für die Analyse verwendet man die Reaktion am besten so, dafs man das Alkali mit einem Überschufs von Jod versetzt, den Überschufs durch Kochen entfernt und das Jod im Rückstand bestimmt.

Während einige mechanische Schwierigkeiten die letzte Genauigkeit bei diesem Verfahren als direkte Bestimmung für Alkalien vielleicht beeinflussen, verläuft die eigentliche Reaktion jederzeit regelmäfsig und kann mit ziemlicher Sicherheit für die indirekte Analyse von Säuren und event. von anderen Verbindungen benutzt werden. Die Einwirkung von Jod auf Alkalikarbonate dagegen verläuft unregelmäfsig und kann nicht zur Basis eines analytischen Prozesses gemacht werden.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. November 1898.

Über die Vanadinverbindungen von der Form VX_2 .

Von

A. PICCINI.

Vorläufige Mitteilung.

In seinen klassischen Untersuchungen über das Vanadin hat Roscoe unter Anderem, bewiesen, daß die schwefelsaure Lösung von Vanadinsäure als endgiltiges Reduktionsprodukt mit Zink, Cadmium u. s. w. eine lavendelblaue Flüssigkeit giebt, welche das Vanadin in der Form VX_2 enthält, und hat er vermutet, daß sich ein Sulfat bildet, in welchem der Wasserstoff der Schwefelsäure durch die äquivalente Metallmenge ersetzt wird.¹ Roscoe versuchte nicht das Vanadiumsulfat zu trennen und, soviel ich weiß, hat dies Niemand nach ihm versucht.

Seit langer Zeit mit dem näheren Studium der Beziehungen beschäftigt, die das Vanadin mit den ihm homologen und heterologen Elementen hat,² hielt ich es für interessant, die ganze Reihe VX_2 herzustellen und zu studieren, von der man bis jetzt nur das Protoxyd VO und das Dichlorür VCl_2 (auf trockenem Wege bereitet) kennt und von der deshalb die Funktion gänzlich unbekannt ist.

1. Mit elektrolytischen Prozessen, in geeigneter Weise angewandt, ist es mir gelungen, die schwefelsaure Lösung von Vanadinsäureanhydrid so zu reduzieren, daß ich eine violettblaue Flüssigkeit erhielt, die, im leeren Raum über Schwefelsäure abgedampft, monoklyne Krystalle von violettazurblauer Farbe gegeben hat ($VSO_4 + 7H_2O$). Um diese Krystalle zu sammeln und sie in einem zur Analyse geeigneten Zustande zu erhalten, ist die größte Vor-

¹ „Researches on Vanadium“, *Phil. Transactions* 1867.

² Piccini und Giorgis, *Gazz. Chim.* 23, 55; Piccini, *Z. anorg. Chem.* 11, 106; 13, 441; 17, 355.

sicht erforderlich; es genügt, daß sie kaum mit der Luft in Berührung kommen, um sich gleich zu verändern, indem sie die Farbe ändern und allen Glanz verlieren.

2. Wenn man der Vanadlösung Ammoniumsulfat in dem Verhältnis $V_2O_5:2(NH_4)_2SO_4$ zusetzt und man in derselben Weise elektrolysiert, erhält man als Endprodukt eine violettblaue Flüssigkeit, von der im leeren Raum ein schönes amethystblaues Salz des monoklinen Systems krystallisiert ($VSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$). Dieses Salz, obwohl sehr leicht oxydierbar, kann man viel besser handhaben als das erste.

3. Wenn man statt Ammoniumsulfat Kaliumsulfat zusetzt und man in derselben Weise verfährt, erhält man ein anderes monoklines Salz, welches sehr Nr. 2 ähnlich ist, aber sich leichter in Wasser löst ($VSO_4 \cdot K_2SO_4 + 6H_2O$).

Es ist auch möglich, Vanadinsulfate (VSO_4) mit anderen Vitriolen in isomorphen Mischungen krystallisiert zu erhalten.

Alle diese drei Körper lösen sich in reinem Wasser mit gelber oder braungelber Färbung, je nach der Konzentration; in Gegenwart von Säuren hat man eine violettblaue oder lavendelblaue Färbung. Sowohl die sauren Lösungen, als auch die neutralen absorbieren Sauerstoff mit ungewöhnlicher Begierde und geben sehr energische Reduktionsreaktionen.

Es war vor allem notwendig, mit quantitativen Versuchen den Oxydationsgrad dieser Verbindungen festzustellen, und dazu dient sehr gut Kaliumpermanganat. Dieses wird sofort durch die sauren Lösungen der Verbindungen VX_2 mit Bildung von Vanadsäure reduziert; die durch das Kaliumpermanganat oxydierte Lösung kann man mit schwefliger Säure reduzieren und nachdem man den Überschuß von dieser vertrieben hat, kann man von neuem das Reduktionsvermögen bestimmen, welches jetzt die Verbindungen VX_4 besitzen. Es ist klar, daß die Menge Kaliumpermanganat, die das zweite Mal gebraucht worden ist, genau der dritte Teil von der das erste Mal gebrauchten sein muß, abgesehen von den Veränderungen, die immer mehr oder weniger diese Verbindungen durch die Einwirkung der Luft erfahren.

Hier folgen die Resultate der Analysen der drei Verbindungen:

0.9648 g der Verbindung Nr. 1 entfärben: a) in der ersten Reduktion 101.8 ccm Kaliumpermanganat $\frac{1}{10}$ -norm. und b) in der zweiten 35.1 ccm.

Daraus ergibt sich:

Gefunden:		Berechnet für $\text{VSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$:
V = a)	17.95 %	b) 18.55 %
		18.68 %

I. 0.4841 g der Verbindung Nr. 2 entfärben: a) in der ersten Reduktion 36.5 ccm Kaliumpermanganat $\frac{1}{10}$ -norm. und b) in der zweiten 12 ccm.

II. 0.4778 g gaben durch Calcinierung 0.1222 g Vanadinsäureanhydrid und dieses in Schwefelsäure gelöst und mit schwefliger Säure reduziert, entfärbt b) 12.3 ccm Kaliumpermanganat.

Daraus ergibt sich:

Gefunden:				Berechnet für	
I.		II.		$\text{VSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$:	
V = a)	12.81 %	b)	13.17 %	a)	13.12 %
				b)	13.15 %
					13.18 %

Die Bestimmung II bestätigt nicht nur den Wert des Vanadins, sondern beweist auch, daß im Salze keine anderen fixe Bestandteile enthalten sind.

I. 0.7926 g der Verbindung Nr. 3 entfärben: a) in der ersten Reduktion 53.9 ccm Kaliumpermanganat und b) in der zweiten 18.4 ccm.

II. 1.3227 g gaben durch Erhitzung mit trockenem Natriumkarbonat 0.3359 g Wasser.

Daraus ergibt sich:

		Gefunden:		Berechnet für
		I.	II.	$\text{VSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$:
V	= a) 11.57 %	b) 11.83 %	—	11.88 %
H ₂ O	= —	25.39 „	—	25.17 „

Diese Analysen genügen, um zu beweisen, daß das Vanadium Verbindungen von der Form VX_2 geben kann, welche ihrer kristallinischen Form und ihrer Zusammensetzung wegen denjenigen der Metalle der sogenannten Magnesiumreihe analog sind. Die Analogie des VO mit CrO ist schon mit Gewißheit bewiesen.

Es sind weitere Versuche im Gange, um andere Glieder dieser Reihe herzustellen, und behalte ich mir vor, auf dieses Thema zurückzukommen und die Herstellungsprozesse, welche viel Zeit und große Sorgfalt erfordern, ausführlich zu beschreiben, und besonders behalte ich mir vor, die Reduktionsreaktionen zu studieren, die diese Verbindungen zeigen und die mir, nach dem wenigen, was ich bis jetzt gesehen habe, von besonderem Interesse zu sein scheinen, da man unter den anorganischen Verbindungen keine so energischen Reduktionsmittel kennt, in denen man die verschiedenen Oxydationsstufen Schritt für Schritt verfolgen kann.

Ich bin jetzt damit beschäftigt, auch die Herstellung der Verbindungen TiX_2 zu versuchen, die Schwierigkeiten bieten wird, die noch grösser sind als diejenigen, die in der Herstellung der Verbindungen VX_2 entgegentreten, wie man aus dem periodischen System ersieht (Ti, V, Cr, Mn).

Herrn Prof. BARTALINI bin ich sehr verpflichtet für seine vorläufigen krystallographischen Untersuchungen.

Florenz, Pharmazeut.-chem. Laborat. des Istituto Superiore.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. November 1898.

Über die Änderung der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Schwermetalle.

Von

VINCENT CZEPINSKI.

Mit 7 Figuren im Text.

I. Einleitung.

1. Allgemeines.

Nachdem es DAVY gelungen war, auf dem Wege der flüssigen Elektrolyse die Sauerstoffverbindungen der Alkalimetalle zu zerlegen und so diese früher unbekannten Elementarstoffe zu isolieren und nachdem etwas später FARADAY durch quantitative Elektrolyse der geschmolzenen Halogenverbindungen der Schwermetalle die elektrochemischen Äquivalente derselben bestimmte und so das allgemein bekannte fundamentale Gesetz der Elektrochemie abzuleiten vermochte, befaßte sich die Forschung mit der Elektrolyse der geschmolzenen Metallverbindungen nur von Zeit zu Zeit. Einerseits hoffte man durch genauere Erforschung der elektrochemischen Prozesse bei hohen Temperaturen manches für die Technik wichtige Problem zu lösen. Andererseits aber war das Beispiel der Lösungen zu lockend, um nicht zu versuchen, durch Ermittlung mancher physikalischer Konstanten, z. B. des elektrischen Leitungsvermögens, einen tieferen Einblick in die Konstitution der geschmolzenen Salze zu gewinnen. In ersterer Richtung bewegen sich die ältesten elektrochemischen Arbeiten von BUNSEN und die neuesten von CASTNER BORCHERS, HULIN und anderen. Das letzte Dezennium ist besonders reich an solchen Untersuchungen. Hierzu sind auch manche Bestrebungen zu zählen, eine gute und einwandfreie Darstellungs- und Trennungsmethode für Schwermetalle auf elektrochemischem Wege

herauszufinden. Ich weise hier auf die wichtige und lehrreiche Untersuchung von Prof. RICHARD LORENZ:¹ „Versuche zur Begründung eines gemeinsamen elektrolytischen Zink- und Bleigewinnungsverfahrens“ hin.

Die meisten dieser Untersuchungen sind aber rein präparativer Natur. Sie enthalten meist eine umfassende Beschreibung der qualitativen Seite der Elektrolyse der geschmolzenen Verbindungen und begnügen sich mit den Angaben der Stromdichte- und Spannungsverhältnisse, die übrigens auf Spezialfälle sich beschränken, zu unbestimmt und nicht genügend sind, um daraus irgend welche Schlüsse allgemeinen Charakters zu ziehen. Es fehlen überhaupt genauere Messungen der bei der Ausführung der Elektrolyse wichtigen Konstanten.

Eine Ausnahme bildet in dieser Hinsicht die elektrische Leitfähigkeit der geschmolzenen Salze, die eingehend und systematisch von BRAUN, FOUSSEREAU, GRAETZ, POINCARÉ u. a. untersucht wurde. Aber für die Kenntniss der Konstitution der geschmolzenen Elektrolyte erwies sich diese Konstante von geringem Wert.

Von den übrigen Konstanten sind aber bisher fast gar keine ermittelt. Dafs sich jedoch die Methoden, die man bei wässerigen Lösungen anwendet, mit gleichem Erfolge auch bei geschmolzenen Elektrolyten anwenden lassen, zeigte u. a. Prof. RICHARD LORENZ, indem er die Zersetzungsspannung von geschmolzenem Chlorzink nach der Methode von LE BLANC bestimmte. Bei dieser Operation konnten gleichzeitig die Erfahrungen bei der qualitativen Untersuchung der Elektrolyse dieses Körpers verwendet werden.

Eine umfassende Untersuchung der Polarisierung bei geschmolzenen Elektrolyten ist aber bisher nicht ausgeführt worden und insbesondere nicht in Rücksicht auf die theoretischen Konsequenzen einer solchen und den Zusammenhang dieser Grösse mit anderen Faktoren, wie der Temperatur u. a.

Um die hier vorhandene Lücke auszufüllen, wurde mir von Hrn. Prof. RICHARD LORENZ vorgeschlagen, die Grösse der Polarisierung bei der Elektrolyse der geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Schwermetalle bei verschiedenen Temperaturen zu ermitteln und zu

¹ Z. anorg. Chem. (1895) 10, 78.

prüfen, ob dieselbe denjenigen Forderungen entspricht, die sich aus der Anwendung des zweiten Hauptsatzes der Wärmelehre auf die chemischen Vorgänge ergeben.

2. Zusammenhang zwischen der Polarisierung und der freien Energie.

Bei der Elektrolyse eines beliebigen im Gleichgewichte befindlichen chemischen Systems ist mit der elektrolytischen Zersetzung eine Verschiebung des chemischen Gleichgewichtes verbunden. Der dazu nötige Arbeitsaufwand wird vom elektrischen Strome geliefert. Daraus folgt, dass der hindurchgeleitete Strom eine elektromotorische Gegenkraft zu überwinden hat, denn elektrolysieren wir bei konstant gehaltener Temperatur ein chemisches System, so beobachtet man eine Reaktion in solchem Sinne, daß sie dem hindurchgeleiteten Strome elektromotorisch sich widersetzt.¹ Durch diesen Satz sind die Grundprinzipien der thermodynamischen Behandlung der Polarisationserscheinungen gegeben.

Über den Mechanismus der Polarisationserscheinungen bei der Elektrolyse der Lösungen sind wir, dank den grundlegenden Untersuchungen von NERNST, OSTWALD und LE BLANC, genügend unterrichtet. Im allgemeinen tritt bei der Elektrolyse die Polarisation auf, wenn entweder die Oberfläche der Elektroden eine chemische Veränderung erleidet oder wenn die die Elektroden umgebenden Schichten der Lösung in ihrer Zusammensetzung verändert werden. Bei der Elektrolyse der geschmolzenen Halogenverbindungen zwischen zwei Kohleelektroden wird an der Kathode flüssiges oder festes Metall abgeschieden, an der Anode entweicht Gas. Es bildet sich auf diese Weise eine galvanische Kette aus, bestehend aus der Metallelektrode, dem geschmolzenen Elektrolyten und einer Gaselektrode. Die Kohleanode belädt sich mit dem gasförmigen Chlor, Brom oder Jod und wirkt ähnlich wie eine platinisierte Platinlektrode in Lösungen. Dabei ist natürlich vorausgesetzt, daß zwischen der Kohle und dem abgeschiedenen Halogen keine chemische Reaktion stattfindet. Die elektromotorische Kraft einer solchen Kette wirkt der elektromotorischen Kraft des elektrolysierenden Stromes entgegen. Man kann diese elektromotorische Kraft entweder als solche bestimmen oder in Form der ihr gleichen Gegenkraft der Polarisation eines solchen Systems während der Elektrolyse.

¹ Siehe NERNST, „Theoretische Chemie“, S. 563.

Man könnte nun diese elektromotorischen Gegenkräfte entweder vom Standpunkte der elektrolytischen Dissoziationstheorie, oder vom Standpunkte des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik aus diskutieren. Im folgenden soll der letztere Weg beschritten werden.

Die Anwendung des zweiten Hauptsatzes der Wärmelehre auf chemische Vorgänge verdanken wir W. GIBBS und H. v. HELMHOLTZ. Insbesondere die von HELMHOLTZ herrührende Formulierung dieses Hauptsatzes erscheint für die Aufklärung chemischer Prozesse am meisten geeignet.

Die früher sehr verbreitete Annahme, daß die Wärmetönung einer chemischen Reaktion ein Maß der sich dabei auslösenden chemischen Kräfte bilde, hat sich dabei allgemein als unstatthaft erwiesen. Hingegen unterscheidet v. HELMHOLTZ zwischen demjenigen Betrag der Änderung der Gesamtenergie, der in Arbeit umwandelbar ist, und demjenigen, der als Wärme erscheint, und kommt zu der Aufstellung einer für jedes Körpersystem charakteristischen Funktion, die ganz eindeutig durch den jeweiligen Zustand dieses Körpersystems bestimmt ist und die ihrer Grösse nach ein wirkliches Maß der chemischen Verwandtschaftskräfte darstellt. Wie die Wärmetönung einer chemischen Reaktion nur durch den Anfangs- und Endwert der Gesamtenergie des Systems bestimmt ist, so ist, einen isothermen und umkehrbaren chemischen Vorgang vorausgesetzt, die maximale dabei zu gewinnende Arbeit durch den Anfangs- und Endwert dieser Funktion gegeben. Die Änderung dieser Funktion steht also ganz in derselben Beziehung zu dem Betrag der Wärmetönung, der beliebig und frei in Arbeit verwandelbar ist, wie die Änderung der Gesamtenergie zu der gesamten Wärmetönung. Aus diesem Grunde nennt v. HELMHOLTZ diese Funktion die „freie Energie“ des Systems. Es ist somit die freie Energie eines beliebigen chemischen Systems und nicht die Gesamtenergie für die Richtung der Veränderung ausschlaggebend, die eintreten muß. Nur diejenigen isothermen chemischen Veränderungen sind im stande, Arbeit zu leisten, die mit Abnahme der freien Energie verbunden sind, und können von selbst eintreten, einerlei ob es exotherme oder endotherme Veränderungen sind. Ist der Vorgang umkehrbar, so ist die Abnahme der freien Energie ein genaues Maß der dabei zu gewinnenden maximalen Arbeit. Bei irreversiblen isothermen Vorgängen wird der Betrag der gewonnenen Arbeit immer kleiner ausfallen, als der Abnahme der freien Energie entspricht, und um-

gekehrt, bei einem unter Energieaufwand vor sich gehenden Vorgange wird die Zunahme der freien Energie immer kleiner, als der aufgewandten Arbeit entspricht. Erreicht die freie Energie irgend eines chemischen Systems ihr Minimum, so befindet sich das betreffende System im Gleichgewicht.

Bezeichnen wir die Änderung der freien Energie mit E , die Änderung der Gesamtenergie mit Q und die absolute Temperatur mit T , so gilt die Gleichung:¹

$$E = Q + T \frac{dE}{dT} \quad (1a)$$

Das zweite Glied der rechten Seite der Gleichung (1a), das aus dem Produkt des Temperaturkoeffizienten der freien Energie $\frac{dE}{dT}$ in die absolute Temperatur T besteht, stellt den Betrag der in Arbeit nicht umwandelbaren Wärme dar. Diesen Wärmebetrag muß das betreffende chemische System nach außen abgeben bzw. von außen absorbieren, damit der Vorgang isotherm vor sich geht. Deshalb nennt v. HELMHOLTZ die Grösse $T \frac{dE}{dT}$ die Änderung der „gebundenen Energie“ des Systems.

Durch die Gleichung (1a) sind die Bedingungen gegeben, unter denen die Wärmetönung einer chemischen Reaktion als ein genaues Maß der chemischen Affinität angesehen werden kann. Es wird nämlich $Q = E$ sein, wenn entweder $\frac{dE}{dT} = 0$, oder wenn $T = 0$ ist. Mit anderen Worten, die Wärmetönung wird mit der Änderung der freien Energie identisch sein, 1. wenn die freie Energie von der Temperatur unabhängig ist, 2. aber beim absoluten Nullpunkt der Temperatur. Wenn $\frac{dE}{dT} < 0$, also negativ ist, was in den überaus meisten Fällen den Thatsachen entspricht, so ist die Änderung der freien Energie kleiner, als die Wärmetönung. In ziemlich seltenen Fällen ist die Änderung der freien Energie grösser, als die Wärmetönung. Dies findet statt, wenn $\frac{dE}{dT} > 0$, also positiv ist. In diesem Falle wird das betreffende System die Wärme der Umgebung entziehen und dieselbe in Arbeit umwandeln. Im ersten Falle wird hingegen Wärme an die Umgebung abgegeben.

Die Ermittlung der Änderungen der freien Energie bildet eine der wichtigsten Aufgaben der Chemie. Zwischen den verschiedenen

¹ v. HELMHOLTZ, *Sitzungsber. der Akad. der Wissensch. zu Berlin* 1882, 22.

Methoden, die hier in Frage kommen können, gestaltet sich experimentell am einfachsten diejenige, die in der Ermittlung der elektromotorischen Kraft einer galvanischen Kette besteht.

Läßt man ein galvanisches Element sich bei konstant gehaltener Temperatur bethätigen und ist die elektromotorische Kraft desselben ε Volt, so liefert es beim Durchgang der Elektrizitätsmenge 1 Coulomb ε Volt-Coulomb an elektrischer Energie. Setzt sich dabei im Element 1 Grammolekül der aktiven Stoffe um, so ist nach dem FARADAY'schen Gesetz die gelieferte elektrische Energie $n.F.\varepsilon$ Volt-Coulomb, wenn n die Wertigkeit der reagierenden Stoffe und $F=96540$ Coulomb, die mit jedem Grammäquivalent des Stoffes sich bewegende Elektrizitätsmenge bedeuten. Die vom Element gelieferte elektrische Energie steht uns frei zur Verfügung. Somit stellt sie ein Äquivalent der maximalen Arbeit dar, die das betreffende elektromotorisch wirksame System zu leisten vermag, und entspricht demnach der Änderung der freien Energie dieses Systems.

Ersetzen wir daher in der Gleichung (Ia) E durch $n.F.\varepsilon$, so kommen wir zu der Formel

$$n.F.\varepsilon = Q + \left(T \frac{d\varepsilon}{dT} \right) n.F, \quad (\text{Ib})$$

die einen präzisen Ausdruck für die Beziehung zwischen der chemischen Wärme und elektrischen Energie bildet. Um alle in dieser Gleichung vorkommenden Größen in kalorischem Maße auszudrücken, müssen wir

$$nF = \frac{n.96540.10^7}{419.10^5} = n.23041$$

einsetzen, da 1 Volt-Coulomb in absolutem Maße ausgedrückt gleich 10^7 ist und 1 Zimmertemperaturkalorie¹ gleich 419.10^5 ist.

Auf diese Weise kommen wir zu der Gleichung

$$n.23041.\varepsilon = Q + \left(T \frac{d\varepsilon}{dT} \right) n.23041,$$

die in zweifacher Form verwendet werden kann:

$$Q = n.23041 \left(\varepsilon - T \frac{d\varepsilon}{dT} \right) \quad (\text{I})$$

und

$$\varepsilon = \frac{Q}{n.23041} + T \frac{d\varepsilon}{dT} \quad (\text{II})$$

Die Gleichung (I) gestattet uns, die Wärmetönung der in einer galvanischen Kette vor sich gehenden Reaktion zu bestimmen, wenn

¹ Siehe PLANCK's „Thermodynamik“, S. 38.

wir die elektromotorische Kraft dieser Kette und ihren Temperaturkoeffizienten ermittelt haben. Mit Hilfe der Gleichung (II) können wir umgekehrt die elektromotorische Kraft voraus berechnen, wenn uns ihr Temperaturkoeffizient und die Wärmetönung der betreffenden chemischen Reaktion bekannt sind. Dieses gilt auch selbstverständlich für eine Polarisationszelle, vorausgesetzt nur, daß der chemische Vorgang in derselben umkehrbar ist.

3. Geschichtliches.

Den Arbeiten¹ von v. HELMHOLTZ selbst folgen die Arbeiten von S. CZAPSKI,² GOCKEL³ und H. JAHN.⁴ Insbesondere ist die Übereinstimmung zwischen der HELMHOLTZ'schen Theorie und den That-sachen bei JAHN gut ausgefallen. Die Differenzen zwischen der aus dem Temperaturkoeffizienten der elektromotorischen Kraft berechneten gebundenen Wärme $\left(n \cdot 23041 \cdot T \frac{d\varepsilon}{dT}\right)$ und der calorimetrisch gemessenen $(\varepsilon - Q)$ betragen von 2—4 ‰. Nur in seltenen Fällen sind sie ca. 10 ‰. Die Werte $(\varepsilon - Q)$ sind aber immer kleiner (wenn der Temperaturkoeffizient negativ ist) als die Werte $\left(n \cdot 23041 \cdot T \frac{d\varepsilon}{dT}\right)$. Somit würden die nach der Gleichung (I) berechneten Wärmetönungen immer größer ausfallen, als die calorimetrisch gemessenen. Hierher gehört auch die ausgezeichnete Arbeit von S. BUGARSZKY: „Über die Änderung der freien Energie bei Bildung unlöslicher Quecksilberverbindungen“,⁵ die im Laboratorium von Prof. NERNST ausgeführt wurde. Die Übereinstimmung zwischen den nach v. HELMHOLTZ's Formel berechneten Wärmetönungen und den kalorimetrisch gemessenen ist bis auf 2—3 ‰ genau. In manchen Fällen erreicht aber der Unterschied 10—12 ‰. Endlich sei noch die ebenfalls im Laboratorium von Prof. NERNST ausgeführte Arbeit von DOLEZALEK⁶ erwähnt, die sich mit der Anwendung der v. HELMHOLTZ'schen Prinzipien auf den Bleiakкумулятор beschäftigt.

Die hier erwähnten Untersuchungen beschäftigen sich mit der Prüfung der Theorie in Bezug auf galvanische Ketten wässriger

¹ *Sitzungsber. der Akad. der Wissensch. zu Berlin* 1882.

² *Ann. Phys. Chem.* (1884) **21**, 209.

³ *Wied. Ann.* (1885) **24**, 618.

⁴ *Ann. Phys. Chem.* (1886) **28**, 21; *Wied. Ann.* (1886) **28**, 491; Ebenda selbst **28**, 498.

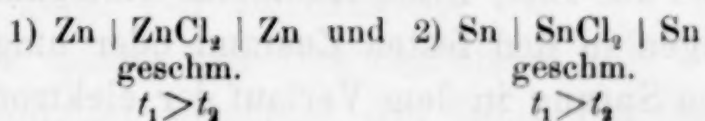
⁵ *Z. anorg. Chem.* **14**, 145.

⁶ *Zeitschr. Elektrochem.* 1897/1898, Heft 15.

Lösungen. Galvanische Kombinationen mit geschmolzenen Elektrolyten sind hingegen sehr wenig untersucht. Interessant sind vom theoretischen Standpunkte die Untersuchungen von POINCARÉ¹ über die Ketten mit geschmolzenen Elektrolyten und über die thermoelektrischen Kräfte bei Berührung eines Metalls mit einem geschmolzenen Salz. POINCARÉ versuchte die sogenannte PELTIER'sche Wärme zu bestimmen, indem er zwei Elektroden aus demselben Metall (dünne Drähte) in irgend ein geschmolzenes Salz dieses Metalls tauchte. Haben die beiden Elektroden verschiedene Temperatur, so entsteht ein Thermostrom. Bestimmt man den Temperaturkoeffizienten einer solchen Thermokette, so kann man nach der bekannten THOMSON'schen Formel

$$P = - \frac{T}{J} \frac{d\varepsilon}{dT}$$

die PELTIER'sche Wärme P berechnen (J ist das mechanische Wärmeäquivalent). Nun identifiziert aber POINCARÉ diese PELTIER'sche Wärme mit der gebundenen v. HELMHOLTZ'schen Wärme, indem er jene gleich dem Unterschiede zwischen der chemischen und der Volta'schen Wärme setzt. Er meint, daß nur in solchen Fällen die elektromotorische Kraft konstant sein wird, wo bei der Betätigung der Kette keine Änderung der spezifischen Wärme des betreffenden chemischen Systems eintreten wird. Wo hingegen beim Durchgang des Stromes die spezifische Wärme des Systems sich ändern wird, da wird der PELTIER-Effekt auftreten und zwischen der elektrischen Energie und Wärmetönung wird keine Äquivalenz bestehen. Diese Annahme beweist POINCARÉ folgendermaßen: Er beobachtete, daß die Thermoketten



aufserordentlich kleine und fast gleiche elektromotorische Kräfte besitzen (für die erste Kette ist $\varepsilon = 0.00013 (t_1 - t_2)$ Volt, für die zweite $\varepsilon = 0.000028 (t_1 - t_2)$ Volt; in beiden Ketten ist die Elektrode von höherer Temperatur negativ). POINCARÉ schließt daraus, daß die Kette, konstruiert aus diesen Metallen und ihren Salzen, eine konstante elektromotorische Kraft besitzen muß. Die elektromotorische Kraft der Kette $\text{Zn} \mid \text{ZnCl}_2 \mid \text{SnCl}_2 \mid \text{Sn}$ wurde zu 0.355 Volt gefunden, wenn die beiden Salze flüssig waren, und zu 0,370 Volt,

¹ *Compt. rend.* (1890) 110, 339 und 950.

wenn die Salze erstarrt waren. Also ist zwischen 250—350° die elektromotorische Kraft dieser Kette beinahe konstant; sie berechnet sich aus der Wärmetönung der entsprechenden Reaktion zu 0.363 Volt. In der That ändert sich die spezifische Wärme dieses Systems beim Stromdurchgang fast gar nicht. Endlich muß noch die Arbeit von LASH MILLER¹ erwähnt werden, welcher die Frage untersuchte, ob beim Übergang einer Metallelektrode aus dem festen in den flüssigen Zustand ein Sprung in dem Verlauf der elektromotorischen Kraft zu bemerken sei.

Das Glied $T \frac{d\varepsilon}{dT}$ in der v. HELMHOLTZ'schen Formel stellt, wie erwähnt, diejenige Wärmemenge dar, die dem Element zugeführt bzw. demselben entnommen werden muß, damit der Vorgang isotherm verläuft. Bezeichnen wir diese mit q , so ist $T \frac{d\varepsilon}{dT} = \frac{q}{nF}$ und $\frac{d\varepsilon}{dT} = \frac{1}{T} \frac{q}{nF}$. Nun ändert sich q sprungweise bei dem Schmelzpunkt um den Betrag der molekularen Schmelzwärme des betreffenden Metalles. Also muß bei dem Schmelzpunkt der Temperaturkoeffizient der elektromotorischen Kraft sich sprungweise ändern, aber nicht die elektromotorische Kraft selbst. Für die feste Elektrode haben wir bei der Schmelztemperatur $\frac{d\varepsilon}{dT} = \frac{1}{T} \frac{q}{nF}$, für die flüssige $\frac{d\varepsilon'}{dT} = \frac{q \pm m}{T \cdot nF}$, wenn wir mit m die mol. Schmelzwärme des betreffenden Metalles bezeichnen. Somit ist die Änderung des Temperaturkoeffizienten $\frac{d\varepsilon}{dT} - \frac{d\varepsilon'}{dT} = \frac{\pm m}{T \cdot nF}$. LASH MILLER untersuchte nun verschiedene Kombinationen und fand, daß beim Übergang der Metallelektroden aus Blei, Zinn, Kadmium-Amalgam und Quecksilber aus dem flüssigen in den festen Zustand oder umgekehrt das Elektrometer keinen Sprung in dem Verlauf der elektromotorischen Kraft aufwies. Damit wurde ein thatsächlicher Beweis dafür geliefert, daß die elektromotorische Wirksamkeit der Metalle bei dem Schmelzpunkt im flüssigen und im festen Zustande dieselbe ist. Die Änderung des Temperaturkoeffizienten war auch sehr gering, so daß es nicht möglich war, dieselbe mit genügender Genauigkeit festzustellen, und daraus die molekularen Schmelzwärmen der betreffenden Metalle zu berechnen.

¹ Zeitschr. Phys. Chem. (1892) 10, 459.

II. Beobachtungsmethode.

1. Polarisationszelle.

Bei der Ausführung einigermaßen präziser Messungen der Polarisation bei der Elektrolyse der geschmolzenen Salze muß die Einwirkung der Schmelze auf die Gefäßswände möglichst ausgeschlossen werden, wenn man nicht Gefahr laufen will, ganz unbrauchbare Resultate zu bekommen. Am widerstandsfähigsten sind erfahrungsgemäß Gefäße aus Glas und Porzellan. Nur dürfen auch in diesen Gefäßen keine Alkali- und Erdalkalimetalle während der Elektrolyse entstehen. Da ich von vornherein nicht über 800° hinauszugehen beabsichtigte, so verwendete ich als Zersetzungsgefäße Röhren aus schwer schmelzbarem Glas.

Für die Gestalt der Zersetzungszone waren folgende zwei Umstände maßgebend. Erstens sollte die Kohlekathode immer im Kontakt mit dem flüssigen Metall sein, welches sich am Boden des Zersetzungsrohres abschied. Zweitens sollte das Hinüberdiffundieren¹ der Anodengase aus dem Anoden- in den Kathodenraum möglichst verhindert werden, um den störenden Depolarisationseffekten derselben auszuweichen. Deshalb wurden nach dem Vorschlage von Herrn Prof. LORENZ Röhren von beistehender Form (Fig. 1) verwendet.



Fig. 1.

Jeder Schenkel dieser Zersetzungszone war 18—20 cm lang. Der Durchmesser war 1.5—2.0 cm. Je spitzer der Biegungswinkel ist, desto vorteilhafter erscheint das Rohr für die Polarisationsmessungen. Steckt man in ein solches eine Kohlelektrode bis zum Boden, so ist man immer sicher, daß dieselbe im Kontakt mit dem abgeschiedenen flüssigen Metall sich befindet. Bei dieser Gestalt der Polarisationszelle und bei dem Abstände zwischen der Gaselektrode und der Metallelektrode von einigen Centimetern (von 5—6 cm)

¹ In ähnlichen Fällen verwendet man gewöhnlich Diaphragmen. Aber alle bis jetzt bekannten Diaphragmen werden von den schmelzflüssigen Substanzen mehr oder weniger angegriffen und so nur Verunreinigungen verursacht, was auf die Messungen sehr störend wirkt.

ist das Hinüberdiffundieren des Anodengases zur Kathode, wenn nicht ganz ausgeschlossen, so jedenfalls stark verringert, insbesondere, da bei hohen Temperaturen das Entweichen der Gase in Form von Blasen sehr erleichtert ist.

2. Kohleelektroden.

Bei der Elektrolyse der geschmolzenen Verbindungen können nur Kohleelektroden Verwendung finden, wenn es sich um die Messung der dabei auftretenden Polarisierung handelt. Aber die Kohlen müssen dabei von möglichst gleichmäßiger Zusammensetzung sein, sonst bekommt man ganz unvergleichbare Messresultate. Bei den von mir ausgeführten Messungen kamen als Elektroden cylindrische Kohlenstäbe von 6—6.5 mm bzw. 4—4.5 mm Durchmesser von C. CONRADTY in Nürnberg zur Verwendung. Der spezifische Widerstand (Widerstand eines Kohlenfadens von 1.063 m Länge und 1 mm² Querschnitt) der dickeren und dünneren Kohlenstäbe wurde bei Zimmertemperatur zu ungefähr 63—65 Ohm gefunden. Es wurden verschiedene Stäbe in dieser Weise untersucht, die eine befriedigende Übereinstimmung zeigten: die Unterschiede des spezifischen Widerstandes betrugen nie mehr als 2—3 Ohm. Diese Unterschiede können aber auch vom schlechten Kontakt der Kohlen mit den Klemmen (hohle Messingcylinder, in denen die Kohlenstäbe mit Schrauben befestigt wurden) herrühren. Aus diesen Messungen konnte man wohl auf die annähernd gleichmäßige Zusammensetzung dieser Kohlenstäbe schließen. Das stundenlange Kochen kleiner Stücke in konz. Salpetersäure oder in Königswasser und das nachherige Verdampfen der Säure gab keinen Rückstand. Endlich wurden 1.02 g in Pulverform in einer kleinen viereckigen Platinschale auf der Gebläseflamme verbrannt. Der Rückstand betrug 0.005 g oder 0.5 ‰. Er bestand aus kleinen durchsichtigen Körnchen, die sich als Kieselsäure erwiesen. Aus diesen Vorversuchen wurde geschlossen, daß keine merkliche Verunreinigung der Schmelze durch die Kohleelektroden zu befürchten ist.

Die Kohleelektroden besitzen in hohem Maße die Eigenschaft, auch in der Glühhitze von Gasen durchdrungen zu werden und wirken ganz und gar platinisierten Platinelektroden analog. Die Kapazitäten der Kohleelektroden sind recht erhebliche.

3. Messung der Temperatur.

Die Temperatur wurde mittels eines Pyrometers nach LE CHATELIER gemessen, wie es nach den Angaben der Reichsanstalt von den Firmen KEISER & SCHMIDT in Berlin und W. C. HERÄUS in Hanau geliefert wird. Es besteht aus einem Platin- und einem Platin-Rhodium-(10%) Draht, die an einer Stelle zu einem Kügelchen verschmolzen sind, und gestattet Temperaturen bis zu 1600° zu messen. Um es vor der Einwirkung der geschmolzenen Substanzen und dadurch vor rascher Zerstörung zu bewahren, wurde es von einem an einem Ende zugeschmolzenen Rohre aus schwer schmelzbarem Glase umhüllt und so in die Schmelze hineingesteckt. Um nun auch die beiden Drähte von einander zu isolieren, wurde einer durch ein engeres, beiderseits offenes Rohr hindurchgesteckt (Figur 2). Die Drähte waren je 1 m lang, so daß keine Zuleitungsdrähte gebraucht wurden. Die Temperatur wurde direkt an dem für dieses Thermoelement nach dem Typus D'ARSONVAL

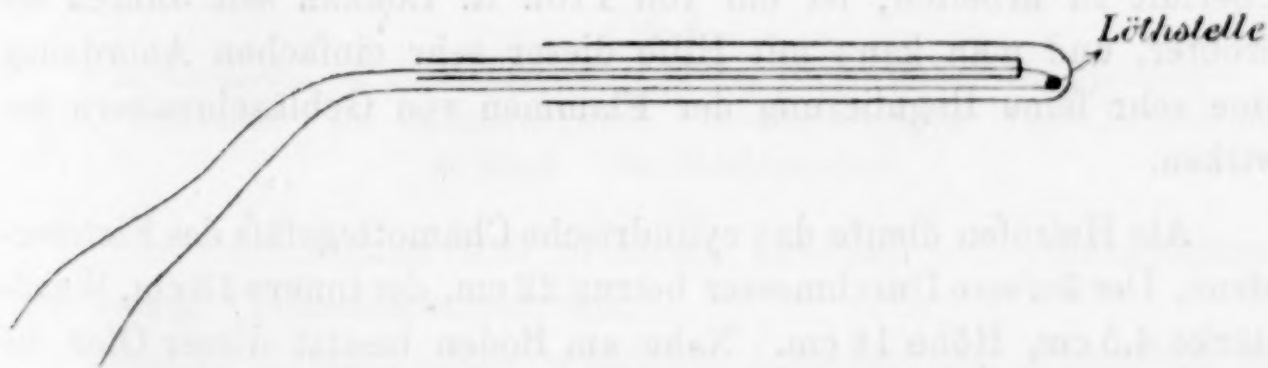


Fig. 2.

konstruierten und sehr empfindlichen Galvanometer abgelesen, das in Grade und Millivolt geteilt ist, so daß man jede Temperaturablesung in Graden durch diejenige in Millivolt kontrollieren konnte. Die Gradskala war in Abteilungen von 10° zu 10° geteilt, aber einzelne Grade lassen sich ohne Schwierigkeit schätzen. Das Thermoelement wurde im Laufe der Untersuchung wiederholt kontrolliert. Dazu dienten folgende feste Punkte: 1. Siedepunkt des Wassers, 2. Siedepunkt des Schwefels ($448-450^{\circ}$), 3. Siedepunkt des reinsten käuflichen Cadmiums, den ich zu 780° (C.) bestimmte.

4. Heizvorrichtung und Schmelzofen.

Die Heiz- und Schmelzvorrichtung wurde nach den Angaben von Hrn. Prof. LORENZ folgendermassen eingerichtet. Als Heizapparat diente ein grosser FLETCHER'scher Brenner mit dem dazu gehörigen Ofen. Die Dampflluftpumpe des hiesigen Institutes lieferte den zu dem Brenner benötigten Luftstrom. Die Regulierung des Luftstromes geschah mittels der am Brenner befindlichen Schraube, durch welche die Luftöffnung vergrößert oder verringert wird. Eine zweite Vorrichtung zur Regulierung des Luftstromes erwies sich jedoch als notwendig. Sie wurde dadurch hergestellt, daß zwischen dem bleiernen Zuleitungsrohr und dem Luftzuflußrohr des Brenners ein Ventil in der Gestalt eines W-Rohres eingeschaltet wurde. Der eine Zweig dieses Ventils wurde mittels eines Kautschukschlauches mit dem Zuleitungsrohr in Verbindung gesetzt, der mittlere Zweig mit dem Luftzuflußrohr des Brenners und endlich der dritte Zweig mit einem Kautschukschlauch versehen, durch den sich mittels eines Schraubenquetschhahnes der freie Ausfluß des Luftüberschusses herstellen liefs. Der Kunstgriff, bei pyrochemischen Operationen mit Überluft zu arbeiten, ist ein von Prof. R. LORENZ seit Jahren erprobter, und man kann mit Hilfe dieser sehr einfachen Anordnung eine sehr feine Regulierung der Flammen von Gebläsebrennern bewirken.

Als Heizofen diente das cylindrische Chamottegefäß des Fletcherofens. Der äufsere Durchmesser betrug 22 cm, der innere 13 cm, Wandstärke 4.5 cm, Höhe 16 cm. Nahe am Boden besitzt dieser Ofen die kreisrunde Mündung von 4 cm Durchmesser, in welche die Flammenöffnung des Brenners hineinpafst. Diametral entgegengesetzt, aber am oberen Rande des Ofens, wurde eine Kerbe eingefeilt, die den Ausfluß der Verbrennungsprodukte gestattete. In den runden Chamottedeckel von 4.5 cm Dicke und 22 cm Durchmesser wurde eine Öffnung in der Gestalt eines Bisquits ausgebohrt. Durch diese konnten die beiden Schenkel des V-Rohres herausragen. Die näheren Dichtungen wurden mit Asbestpappe bewirkt.

Als Bad wurde ein Tiegel aus feuerfestem Thon benutzt, der mit feinem Sand gefüllt wurde. Nach verschiedenen Versuchen mit anderen Bädern wurde doch auf Sand wieder zurückgegriffen. Der Tiegel war 11 cm hoch; seine Wandstärke betrug 0.5 cm und der innere Durchmesser 8 cm. Der Tiegel, dessen Sandfüllung das Zersetzungsrohr bis zu einer Höhe von 10 cm von allen Seiten um-

hüllte, wurde möglichst symmetrisch auf den Boden des Chamotteofens gesetzt. Fig. 3 stellt den Vertikalschnitt des Ofens samt dem Tiegel und Zersetzungsröhr dar.

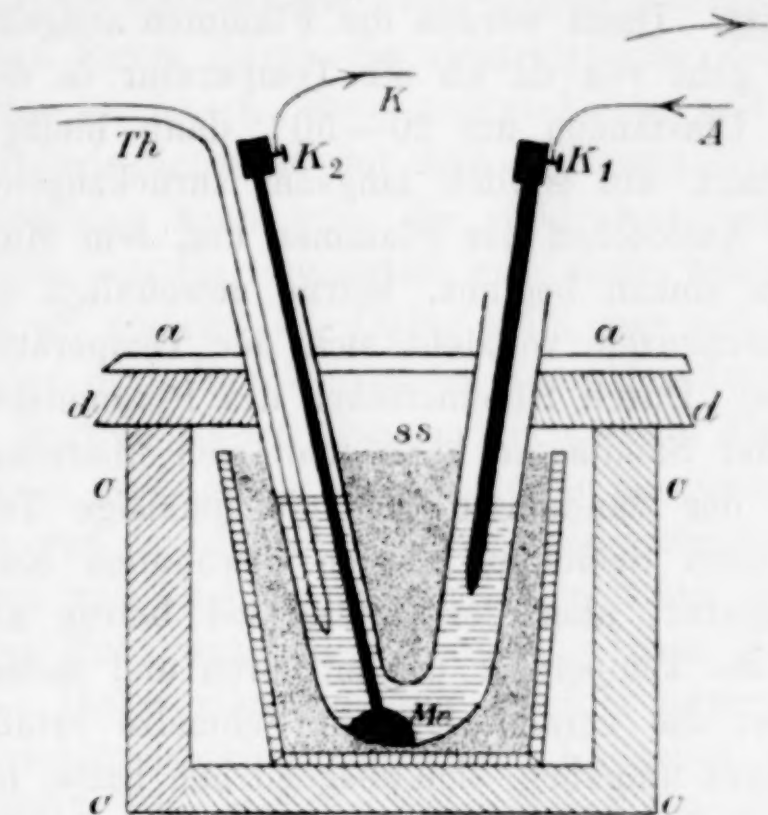


Fig. 3.

A Kohleanode. *K* Kohlekathode. *Th* Zuleitungsdrähte des Pyrometers.
K₁ K₂ Klemmen. *dd* Chamottedeckel. *aa* Asbestpappe. *oo* Chamotteofen.
ss Sand. *Me* Metallregulus.

Der Ofen befand sich in einem gewöhnlichen Abzugsschrank auf einem Thonschieferuntersatz.

Die Erwärmung muß möglichst langsam und allmählich eingeleitet werden, sonst platzt der Tiegel und das Zersetzungsröhr. Außerdem ist es vorteilhaft, wenn der Tiegel mit einem Brei aus Kaolin und Wasser ausgeschmiert und das Zersetzungsröhr sorgfältig mit einem Streifen dünnen Asbestpapiers umwickelt wird.

Es wird folgendermaßen verfahren. Die Erwärmung beginnt mit einer großen Gasflamme und mit verhältnismäßig schwachem Luftstrom. Dabei wird der Tiegel zwar nicht von allen Seiten, aber doch größtenteils von den Flammen umfaßt. Nun wird in bestimmten Zeitintervallen, anfänglich längeren, nachher kürzeren, der Luftstrom durch Vergrößerung der Luftzuflußöffnung des Brenners verstärkt. Auf diese Weise kann man in 20 bis 25 Minuten bis über 700° kommen. Hierbei ist es aber nicht möglich, eine gleichmäßige Durchwärmung der Sandmasse im Tiegel zu erzielen. Durch Hineinstecken des Pyrometers an verschiedene Stellen der Sandmasse

bemerkt man Temperaturunterschiede von manchmal 40—50°. Es wird nun das ganze System so lange erwärmt, bis das Pyrometer in der Schmelze je nach den Umständen die Temperatur 600°, 700° oder mehr zeigt. Dann werden die Flammen ausgelöscht. Einige Minuten lang geht von da ab die Temperatur in die Höhe, und zwar je nach Umständen um 20—50°, dann bleibt sie ein paar Minuten konstant, um endlich langsam zurückzugehen. Die Zeit zwischen dem Auslöschen der Flammen und dem Moment, wo die Temperatur zu sinken beginnt, betrug gewöhnlich 6—8 Minuten. In dieser Zwischenzeit vollzieht sich der Temperatúrausgleich in der Sandmasse. Durch Hineinstecken des Pyrometers an verschiedene Stellen der Sandmasse kann man sich überzeugen, daß die untere Hälfte der Sandmasse fast gleichmäßige Temperatur besitzt. Die oberen Schichten zeigten gewöhnlich eine etwas niedrigere Temperatur, aber der Unterschied betrug nicht mehr als 4—6°. Daß die Temperatur der mittleren und unteren Schichten der Sandmasse, die gerade den mit Schmelze erfüllten Teil des Zersetzungsrohres umgaben, sich ausgeglichen hatte, läßt sich auch daraus ersehen, daß das Pyrometer, einerlei, ob es nur um eine kleine Strecke oder bis zum Boden des Zersetzungsrohres eingesteckt wird, keinen Temperaturunterschied zeigt. Ebenso war kein Temperaturunterschied zwischen dem einen und dem anderen Schenkel des Zersetzungsrohres zu konstatieren. Daß die Temperaturverteilung in der Schmelze ganz gleichmäßig ist, läßt sich denn auch dadurch konstatieren, daß zwei Kohleelektroden in dieselbe getaucht und, mit dem Galvanometer verbunden, einen Ausschlag von 0.02 bis 0.04 Volt ergeben, solange der Brenner in der Thätigkeit ist. Es ist ein Thermostrom, welcher vielleicht durch Konvektionsströme in der Flüssigkeit unterstützt wird. Löscht man nun aber die Flammen aus, so geht der Ausschlag in einigen Minuten vollständig bis auf Null zurück. Die Polarisationen werden dann von diesem Moment an bei sinkender Temperatur beobachtet.

Die Abkühlung des Ofens geht verhältnismäßig langsam vor sich. War das ganze System bis auf 800° erwärmt, so braucht es 2½—3 Stunden, um auf gewöhnliche Temperatur zu kommen. Im Durchschnitt sinkt also die Temperatur während je 1—2 Minuten um je 10°.

5. Schaltung und Gang der Messungen.

Die einfachste Methode der Polarisationsmessung besteht darin, den elektrischen Strom durch die elektrolytische Zelle einige Zeit lang durchgehen zu lassen, dann auszuschalten und in demselben Moment die Polarisationszelle mit dem Galvanometer zu verbinden. Aus dem Ausschlag kann man die elektromotorische Gegenkraft berechnen, falls das Galvanometer mit einer bekannten elektromotorischen Kraft geaicht ist. Dabei kann man sich entweder nach dem ersten oder nach dem konstanten Ausschlag des Galvanometers richten. Das letztere ist nur dann möglich, wenn die Kapazität der Polarisationszelle groß genug ist. Bei allen hier untersuchten Polarisationszellen war das der Fall. Das Galvanometer machte 3 bis 5 Schwingungen und blieb an einer Stelle meistens einige Sekunden, manchmal aber eine ganze Minute stehen. Dann ging es langsam zur Ruhelage. Insbesondere besitzen die hier untersuchten Polarisationszellen verhältnismäßig bedeutende Kapazität bei relativ niederen (unter 500°) Temperaturen. Bei diesen Temperaturen war es sogar manchmal möglich, den Ausschlag zu kommutieren.

Als Hauptmessinstrument wurde das empfindliche D'Arsonvalgalvanometer von M. Th. EDELMANN in München benutzt. Der Abstand der Skala von dem Spiegel des Galvanometers war circa 1.8 m. Unter diesen Umständen war die Empfindlichkeit $1 \text{ mm} = 2 \cdot 10^9 \text{ Amp. Stromstärke}$. Um den Widerstand der Polarisationszellen vernachlässigen zu können, wurde durch einen großen Graphitwiderstand entladen, welcher ca. 2.08 Megohm betrug und mit dem Galvanometer in Serie eingeschaltet wurde. Von Zeit zu Zeit wurde die Vergleichung dieses Graphitwiderstandes mit einem Drahtwiderstande von 100000 Ohm unternommen. Er erwies sich fast als konstant. Die Aichung des Galvanometers geschah mittels eines Clarkelements, welches von Zeit zu Zeit mit einem Normalclark aus der Reichsanstalt verglichen wurde. Mein Gebrauchsc Clark, ein für Laboratoriumszwecke selbst hergestelltes Element, besaß im Winter die elektromotorische Kraft 1.4371 Volt, im Sommer 1.4340 Volt. Der Ausschlag von 1 mm an der Skala des Galvanometers entsprach im Durchschnitt 0.0044 Volt. Da aber Zehntel Millimeter der Skalenteilung noch abgeschätzt werden konnten, so waren 0.00044 Volt noch direkt beobachtbare Größen. Diese Angaben gelten für einen konstanten Ausschlag. Das Galvanometer wurde mindestens

3—4 mal während der Ausführung jeder Polarisationsmessungsreihe geaicht.

Fig. 4 zeigt die Schaltung.

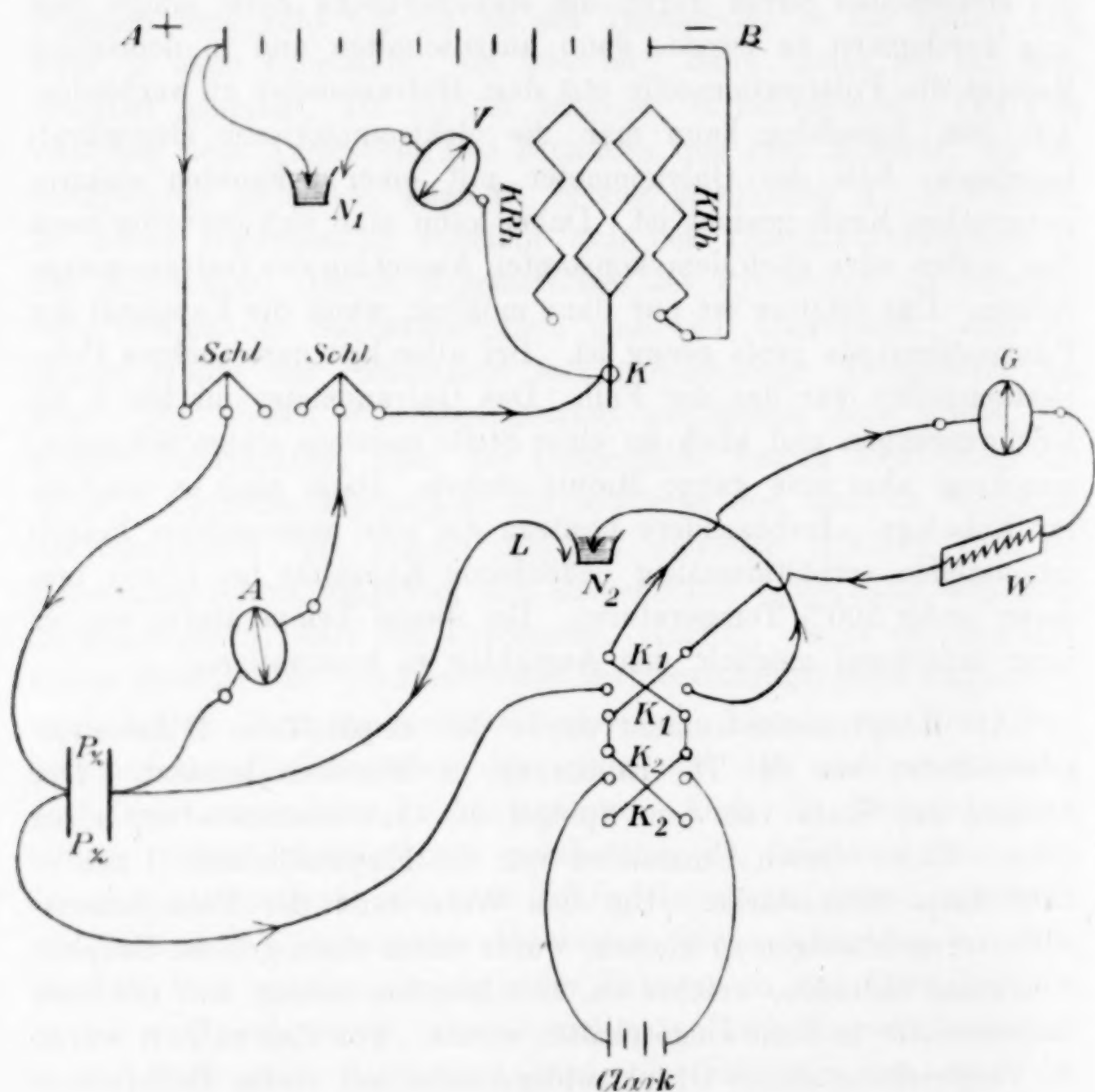


Fig. 4.

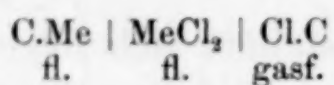
Dieselbe bestand aus drei Stromkreisen. Der Hauptstromkreis enthielt in Serie geschaltet die Akkumulatorenbatterie AB , aus 12 hinter einander geschalteten Akkumulatoren einen Kurbelrheostaten KRh , welcher die Änderung der Klemmenspannung und der Stromstärke der Batterie gestattete, dann zwei Stromschlüssel $Schl - Schl$, mittels denen die beiden Pole der Batterie auf einmal ein- bzw. ausgeschaltet werden konnten, das Ampèremeter A , das die Intensität des elektrolysierenden Stromes zeigte, und endlich die Polarisationszelle Px . Das im Nebenschluß befindliche Voltmeter V

zeigte die Klemmenspannung. Der zweite Stromkreis enthielt die Polarisationszelle Pz , den Kommutator $K_1 K_1$, den Graphitwiderstand W und das d'Arsonvalgalvanometer G . Der dritte Stromkreis bestand endlich aus dem Gebrauchsc Clark, den beiden Kommutatoren $K_2 K_2$ und $K_1 K_1$, dem Graphitwiderstand W und dem Galvanometer G . Der eine Kommutator ($K_1 K_1$) diente dazu, um den Polarisationsstrom gelegentlich zu kommutieren, der andere ($K_2 K_2$) gestattete, den dem Clarkelement entnommenen Strom zu kommutieren.

Die Untersuchung gestaltete sich folgendermaßen. Eine qualitative Kenntnis der Vorgänge bei der Elektrolyse einiger der untersuchten Verbindungen wurde dadurch gewonnen, daß diese nicht im Sandbade, sondern einfach an der Luft in einem nicht so stark gebogenen Zersetzungsrohr elektrolysiert wurden, wobei für Heizung und Schmelzung zwei Teklubrenner dienten. Dabei wurde der Gang der Klemmenspannung, der Stromintensität und alles übrige, im Zersetzungsrohre vor sich ging, beobachtet. War die Elektrolyse für eine Substanz auf diese Weise qualitativ untersucht, so folgte der Hauptversuch. Die Substanz kam in das stark gebogene Zersetzungsrohr (Fig. 1) und sammt diesem in das Sandbad. Nun wurde diese Substanz, je nach den Umständen, 1—1½ Stunde und mehr elektrolysiert, um genügende Mengen (10—20 g) des flüssigen Metalls niederzuschlagen. War das geschehen, so folgten die Messungen der Polarisation bei sinkender Temperatur und in Intervallen von 20 bzw. 40°. Diese Messungen wurden gewöhnlich bis zum Schmelzpunkt des betr. Salzes oder, wenn das feste Salz den Strom leitete und die Elektroden sich noch polarisierten, bis etwa 100° unter den Schmelzpunkt verfolgt. Um die Zelle zu polarisieren, wurde der Hauptstrom gewöhnlich auf 1 Minute bzw. 30 Sekunden geschlossen, um die die Kohleanode umgebenden Schichten der Schmelze möglichst mit dem abgeschiedenen Halogen zu sättigen. Dann wurde mit der einen Hand mit Hilfe der beiden Stromschlüssel der Hauptstrom ausgeschaltet und in demselben Moment mit der anderen Hand das Ende des Drahtes L in das Quecksilbernäpfchen N_2 hineingesteckt, und so die Polarisationszelle mit dem Galvanometer verbunden. Nach einigen (3—5) Schwingungen verweilte das Galvanometer einige Sekunden auf einem bestimmten Teilstrich der Skala, welcher als konstanter Ausschlag angenommen wurde. Aus dem Vergleich dieses Ausschlages mit demjenigen des Gebrauchsc Clark wurde die elektromotorische Kraft der Polarisation berechnet. Die Temperatur

wurde jedesmal vor und nach der Polarisationsablesung notiert, und da die Polarisationsablesung höchstens 15 Sekunden in Anspruch nahm, so betrug der Unterschied zwischen zwei abgelesenen Temperaturen höchstens 2—3°. Aus diesen beiden Temperaturen wurde gewöhnlich das Mittel genommen.

Um die so gewonnenen Werte der Polarisation auf andere Weise zu kontrollieren, wurden auch die elektromotorischen Kräfte von Ketten, die nach dem Typus



zusammengesetzt waren, bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Sie wurden einfach dadurch hergestellt, daß als Gaselektrode direkt der anodische Kohlenstab diente. Zu diesem Zweck wurden Dochkohlen ohne Dochtmasse gewählt, die ebenfalls von C. CONRADTY in Nürnberg bezogen waren. Durch diese wurde aus konz. (rauchender) Salzsäure elektrolytisch entwickeltes Chlor in die Schmelze geleitet. Es genügte eine mit Wasser gefüllte Waschflasche, um die mitgeschleppten Säuredämpfe aufzuhalten, dann zwei mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen und endlich ein Koksturm mit Schwefelsäure zur vollständigen Trocknung. Das trockene Gas gelangte dann aus dem Koksturm durch einen Kautschukschlauch direkt in die Dochkohle und daraus, diese umspülend, in die Schmelze. Um einen konstanten Ausschlag am Galvanometer zu bekommen, war es wichtig, den Chlorstrom von passender Stärke zu wählen, was durch sorgfältige Regelung der Stromstärke zur Entwicklung desselben am feinsten zu erreichen war.


Man erhält so ganz konstante Ketten, die, mit dem Galvanometer verbunden, einen stationären Ausschlag geben, den man natürlich dann auch kommutieren kann. Vorsicht ist hier nur in Bezug auf den Sauerstoffgehalt des Chlors geboten.

III. Chlorzink.

1. Einiges über die Elektrolyse des geschmolzenen Chlorzinks.

Durch Erhitzen ist es nicht möglich, das Chlorzink vom Wasser zu befreien. Daß es noch im geschmolzenen Zustande und weit über dem Schmelzpunkt das Wasser mit ungewöhnlicher Zähigkeit

festhält und von diesem nur durch Elektrolyse befreit werden kann, Prof. LORENZ¹ gezeigt.

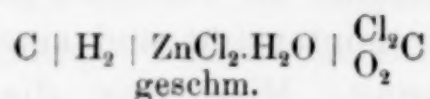
Taucht man die vorher durchgeglühten Kohleelektroden in das geschmolzene Chlorzink und schließt den Strom, so sieht man schwarze Wolken von der negativen Kohle sich ablösen und sich bis in den positiven Schenkel des V-Rohres zerstreuen. Nach einigen Minuten der Elektrolyse wird der anfangs klare und durchsichtige Elektrolyt ganz trübe und dunkel. Dabei entweicht an der negativen Elektrode Wasserstoff, an der positiven Chlor, welches wahrscheinlich sauerstoffhaltig ist. Erst nach einiger Zeit, wenn die Hauptmenge des Wassers durch den Strom zersetzt ist, beginnt die Zinkabscheidung. Kleine Kügelchen des geschmolzenen Metalls gleiten längs des eingetauchten Endes der negativen Kohle hinunter und sammeln sich am Boden des Zersetzungsrohres. Um die Metallabscheidung möglichst zu befördern, muß man dafür Sorge tragen, daß die negative Kohle immer in Berührung mit dem abgeschiedenen Metallregulus sich befindet. In dem Maße, wie die Zinkabscheidung zunimmt, läßt die Wasserstoffentwicklung immer mehr und mehr nach. In derselben Zeit beobachtet man ein stetes Ansteigen der Stromintensität und einen entsprechenden Abfall der Klemmenspannung. Misst man die Polarisierung, so beobachtet man ein stetiges Ansteigen der Werte derselben. Die ganze Erscheinung scheint also auf eine beträchtliche Verminderung des Widerstandes im Bade zu deuten. Hört die Wasserstoffentwicklung auf, so bleiben Stromintensität und Klemmenspannung beinahe unverändert. In demselben Momente ist auch das Polarisationsmaximum erreicht. Zur Illustration möge folgendes Beispiel dienen. Das reinste käufliche Chlorzink (*Zincum chloratum fusum purissimum* in Stangen, bezogen von der Firma BENDER & HOBEIN in Zürich) wurde in einem  Rohre der Elektrolyse unterworfen. Die Menge des Chlorzinks war ca. 140 g. Der Abstand zwischen den Elektroden war ca. 2.5 cm. Die nachstehende Tabelle zeigt den Gang der Stromintensität, der Klemmenspannung und der von Zeit zu Zeit gemessenen Polarisierung. Die Elektrolyse dauerte im ganzen 3 Stunden und 17 Minuten. Während der ersten 2 Stunden der Elektrolyse schwankte die Temperatur zwischen 630—660°, während der letzten Stunden zwischen 590—620°. Unter \approx sind die Zeiten,

¹ l. c.

in Minuten von Anfang der Elektrolyse angezählt, unter J Stromintensitäten, unter ΔP Klemmenspannungen und unter p Polarisationswerte angegeben.

z	J	ΔP	p
Strom geschlossen	2.4 Amp.	22.5 Volt	—
7 Min.	3.0 „	21.9 „	0.830 Volt
22 „	3.0 „	21.9 „	—
46 „	3.0 „	21.8 „	0.874 „
63 „	3.5 „	21.2 „	—
75 „	4.0 „	20.8 „	—
128 „	4.3 „	20.5 „	1.186 „
146 „	4.3 „	20.5 „	1.382 „
185 „	4.5 „	20.4 „	1.415 „
197 „	4.5 „	20.3 „	1.415 „

Nach 7 Minuten der Elektrolyse sieht man noch keine Zinkabscheidung. Die Polarisation 0.830 Volt entspricht wahrscheinlich der elektromotorischen Kraft der Gaskette:



zwischen 630—660°. Es ist interessant, daß die elektromotorische Kraft dieser Kette beinahe identisch mit der der Konzentrationskette¹ $\text{Pt} \mid \text{H}_2 \mid \text{Säure} \mid \text{Alkali} \mid \text{H}_2 \mid \text{Pt}$ ist, welche bei 18° C. gleich 0.81 Volt ist. Erst nach 20 Minuten der Elektrolyse beginnt die Zinkabscheidung. Nach 46 Minuten geht dieselbe schon merklich vor sich, aber der Polarisationswert 0.874 Volt ist immer noch zu niedrig. Nach 75 Minuten hat die Wasserstoffentwicklung stark nachgelassen und wird immer mehr und mehr durch die Zinkabscheidung ersetzt. Von hier an beginnt der anfangs schwarze Elektrolyt sich mehr und mehr zu klären. Die schwarze Substanz, wahrscheinlich Kohlenstaub, setzt sich allmählich am Boden ab. Bemerkenswert ist es, daß, solange der Wasserstoff entweicht, der Elektrolyt getrübt bleibt. Nach 128 Minuten der Elektrolyse hat die Stromintensität den Wert 4.3 Amp., die Klemmenspannung den Wert 20.5 Volt, und man sieht nur Spuren von Wasserstoff entweichen. Der Elektrolyt ist wiederum ganz klar geworden, wie derselbe vor Beginn

¹ Siehe LE BLANC, „Lehrbuch der Elektrochemie“, S. 144.

der Elektrolyse war. Die Polarisation hat schon den Wert 1.186 Volt erreicht, welcher Wert wahrscheinlich durch die Beimengung des Wasserstoffes zum Zink etwas heruntergedrückt erscheint. Von hier an steigen die Polarisationswerte sehr rapide bis zu 1.415 Volt.

Die letzte Gröfse stellt das Maximum der Polarisation zwischen 590—620° dar. Während der letzten Stunde der Elektrolyse bleiben Stromintensität, Klemmenspannung und Polarisation beinahe unverändert. Ist man so weit gekommen, so hat man mit ganz wasserfreiem Chlorzink zu thun. Es sei hier ausdrücklich hervorgehoben, dafs nur derartig vorbereitetes Chlorzink sich für exakte Messungen irgend welcher Art eignet. Man kann so von Wasser befreites Chlorzink für die Messungen in ein anderes Rohr übergiefsen,¹ um von der Kohle, die am Boden des Versuchsrohres sitzt, frei zu werden. Das umgegossene Chlorzink sieht erstarrt prachtvoll weifs aus. Elektrolysiert man es jetzt wieder, so schlägt sich metallisches Zink im Momente der Stromschliessung nieder, und das während des Umgießens angezogene Wasser wird sehr rasch zersetzt. Das reine flüssige Zinkmetall hat eine prachtvoll glänzende Oberfläche und sieht dem Quecksilber sehr ähnlich.

Zum Schluß dieses Abschnittes sei noch eine Bemerkung über die elektrische Leitfähigkeit des geschmolzenen Chlorzinks gestattet. Sie wurde zuerst von F. BRAUN,² dann von M. G. FOUSSEREAU³ und endlich von GRAETZ⁴ gemessen. Die Resultate dieser Messungen stimmen nicht gut überein. Es seien die Werte der Leitfähigkeit angeführt, die von diesen Beobachtern beim Schmelzpunkt (bei 260 bis 262°) des Chlorzinks gefunden wurden. Diese Werte, ausgedrückt in reziproken Ohm, sind auf den Würfel von 1 cm Seitenlänge umgerechnet.

0.00913 (BRAUN).

0.23480 (FOUSSEREAU).

0.01063 (GRAETZ).

Die Übereinstimmung bei höheren Temperaturen ist etwas besser, aber nicht befriedigend. Alle drei Autoren haben ihre Salze

¹ R. LORENZ, *Z. anorg. Chem.* **10**, 86.

² *Ann. Phys. Chem.* (1875) **154**, 161.

³ *Ann. Chim. Phys.* (1885) [6] **5**, 354.

⁴ *Wied. Ann.* (1890) **40**, 18.

durch Erhitzen und Umschmelzen getrocknet. Aus dem oben Dargelegten folgt aber die Unmöglichkeit, das Chlorzink durch Erhitzen zu entwässern. Eine grobe Schätzung der Abhängigkeit der Leitfähigkeit des geschmolzenen Chlorzinks von dem Grade der Entwässerung ist aus der oben angeführten Tabelle möglich. Man kann nämlich den Gesamtwiderstand des Hauptstromkreiss ein Ohm nach der Formel $W = \frac{\Delta P - p}{J}$ berechnen.

Dauer der Elektrolyse	W (Ohm)
46 Min.	7.042
128 „	4.491
146 „	4.446
185 „	4.219

Da die Änderung des Gesamtwiderstandes W hauptsächlich nur durch die Änderung des Widerstandes des geschmolzenen Chlorzinks bedingt ist, so sieht man, daß der letztere um ca. 40 % abgenommen hat, während die elektrolytische Entwässerung 2 Stunden und 19 Minuten dauerte.

Interessant ist es, daß wasserhaltiges Chlorzink ein weniger guter Leiter zu sein scheint, als entwässertes Chlorzink.

2. Die Zahlenwerte der Änderungen der freien Energie des geschmolzenen Chlorzinks.

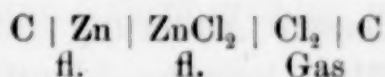
Um die Änderungen der freien Energie des geschmolzenen Chlorzinks zu bestimmen, wurden folgende drei Versuchsreihen ausgeführt.

Für die erste Versuchsreihe wurden circa 165 g Chlorzink¹ genommen und erst durch Elektrolyse entwässert. Nachdem die Entwässerung erreicht war, wurde das Chlorzink in das für die

¹ Für die hier in Betracht kommenden Polarisationsmessungen wurden immer die reinsten Handelspräparate benutzt, von der Firma Dr. BENDER & HOBEIN in Zürich. Die benutzten Präparate wurden jedesmal qualitativ-analytisch auf ihre Reinheit untersucht. Meistens wurden die Präparate rein genug gefunden, um sie ohne weiteres für die Messungen verwenden zu können. Nur in einigen Fällen war es nötig, durch Umkrystallisieren bzw. durch Auswaschen eine weitere Reinigung vorzunehmen.

Polarisationsmessungen bestimmte Rohr (Fig. 1) umgegossen, indem das Umgießen so ausgeführt wurde, daß der flüssige Zinkregulus samt dem Kohlenschmutz im alten Rohr zurückblieb. Das so umgegossene Chlorzink kam in den Schmelzofen (Fig. 4) und wurde der weiteren Elektrolyse unterworfen, um eine genügend große Menge des metallischen Zinks niederzuschlagen und so eine Metallelektrode herzustellen. Jetzt wurde die Polarisation in Temperaturintervallen von 20° bzw. 30° in der bereits oben beschriebenen Weise gemessen. Vor jeder Galvanometerablesung wurde der Strom 1 Minute lang geschlossen, um die Zelle zu polarisieren. Die Stromstärke war dabei 3.5—4.0 Amp. Einige von den hierbei gewonnenen Zahlen sind weiter unten angeführt.

Die zweite Versuchsreihe wurde folgendermaßen ausgeführt. Es wurde eine frische Portion (ca. 80 g) des Chlorzinks elektrolytisch entwässert. Nachdem dieses Chlorzink in das Zersetzungsrohr umgegossen und darauf in den Schmelzofen eingesetzt war, wurde es noch 5 Minuten lang elektrolysiert, um das während des Umgießens aufgenommene Wasser zu entfernen. Dann wurde mittels einer Dochkohle in einen Schenkel des Zersetzungsrohres elektrolytisch aus konzentrierter Salzsäure (siehe oben) gewonnenes Chlor eingeleitet. Als Metallelektrode diente der bei der Entwässerung gewonnene Zinkregulus, welcher in den zweiten Schenkel des Zersetzungsrohres vorsichtig hineingesenkt wurde. Die elektromotorische Kraft der Kette



wurde in Temperaturintervallen 30° bzw. 40° gemessen. Einige von den dabei gewonnenen Zahlen folgen weiter.

Bei der Ausführung der dritten und letzten Versuchsreihe wurde die Entwässerung des Chlorzinks in dem für die Polarisationsmessungen bestimmten Rohre, das im Schmelzofen sich befand, ausgeführt. Die Chlorzinkmenge war dabei ca. 70 g. Nachdem die Entwässerung erreicht wurde, folgte die Messung der Polarisation, ohne das entwässerte Chlorzink umzugießen. Um die Zelle zu polarisieren, wurde der Strom vor jeder Galvanometerablesung auf 30 Sekunden geschlossen. Die Stromstärke war dabei 2.5 Amp.

Der Grund dieser verschiedenen Manipulationen war erstens, die Versuche von der Qualität des mehr oder minder lang elek-

trolysierten Chlorzinks unabhängig zu machen und ferner zu bestimmen, daß Polarisation und Kette identische Werte ergeben.

Um zu zeigen, wie die einzelnen Messungsreihen mit einander stimmen, entnehme ich jeder derselben einige Zahlenwerte und stelle sie tabellarisch neben einander.

1. Versuchsreihe			2. Versuchsreihe		3. Versuchsreihe	
t	ε (Volt)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$	ε (Volt)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$	ε (Volt)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$
408°	1.5719	0.000745	1.5667	0.000740	1.5909	0.000832
488°	1.5123		1.5075		1.5243	
548°	1.4729	0.000657	1.4705	0.000617	1.4873	0.000617
638°	1.4020	0.000788	1.4015	0.000767	1.3985	0.000987
718°	1.2246	0.002218	1.2636	0.001723	1.2403	0.001978

In dieser Tabelle bedeutet t die Temperatur (in gewöhnlicher Zählung), ε die elektromotorische Kraft der Polarisation in Volt und $\frac{d\varepsilon}{dt}$ den Temperaturkoeffizienten derselben.

Wie man sieht, stimmen die Zahlen befriedigend überein. Meistens sind die Abweichungen kleiner, als $1\frac{1}{2}$ —2%, nur bei ziemlich hohen Temperaturen erreichen sie 2—3%. Der Temperaturkoeffizient und dessen Änderung mit der Temperatur ist auch in allen drei Fällen beinahe identisch. Daß die Zahlen der dritten Messungsreihe etwas größer sind, als diejenigen der ersten und zweiten, läßt sich wahrscheinlich dadurch erklären, daß im letzten Falle die Zelle mit kleineren Stromintensitäten ($J=2.5$ Amp.) und kürzere Zeit (30 Sekunden) polarisiert wurde, als im ersten Falle. Das Hinüberdiffundieren des Chlors zur Kathode und die dadurch bedingte Depolarisation beeinflussen wahrscheinlich weniger die Messungen, wenn das Polarisieren der Zelle möglichst kurze Zeit dauert und mit kleinen Stromintensitäten geschieht. Im übrigen scheinen die Polarisationswerte bei der Elektrolyse des geschmolzenen Chlorzinks und den Halogenverbindungen des Bleis und des Silbers von der Stromintensität fast unabhängig zu sein.

Um sicher zu sein, daß durch die Elektrolyse das geschmolzene Chlorzink keine merkliche Veränderung in seiner Zusammensetzung

erleidet und das dabei abgeschiedene Metall keine merkliche Beimengungen von anderen Metallen enthält, wurden das Chlorzink, das für die Ausführung der ersten Messungsreihe diente, und das dabei gewonnene metallische Zink quantitativ analytisch untersucht.

Bei der Auflösung von 8.5 g dieses Chlorzinks in 100 ccm Wasser bildete sich ein flockiger weißer Niederschlag von $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Die Menge desselben war aber so gering, daß 2—3 Tropfen verdünnter Salpetersäure genügten, um ihn in Lösung zu bringen. Dabei blieb immer noch ein Rückstand, aus schwarzgrauem Pulver bestehend, der sich am Boden des Becherglases absetzte. Dieser Rückstand, dessen Menge sehr klein war, wurde abfiltriert und in einem Uhrgläschen mit ein paar Tropfen verdünnter Salpetersäure behandelt. Ein Teil desselben löste sich unter Gasentwicklung auf und erwies sich als metallisches Zink; der Rest blieb unverändert und erwies sich als Kohle. Daraus folgt, daß eine sehr kleine Menge von metallischem Zink entweder von der Schmelze direkt aufgelöst wird oder in Dampfform sich in derselben verteilt.

In dem Filtrat wurde das Mengenverhältnis des Zinks zum Chlor folgendermaßen bestimmt. Es wurden 15 ccm davon genommen, mit Cyankaliumlösung versetzt und der Elektrolyse unterworfen. Das dabei abgeschiedene Zink wurde gewogen. In einer anderen Portion, die ebenso 15 ccm betrug, wurde das Chlor als Chlorsilber gewichtsanalytisch bestimmt. Aus zwei Versuchsreihen ergab sich im Mittel in je 15 ccm des Filtrates 0.6627 g Chlor und 0.6135 g Zink. Somit wurde das Mengenverhältnis des Chlors zum Zink gleich $\frac{0.6627}{0.6135} = 1.08$ gefunden. Theoretisch sollte es gleich $\frac{70.74}{64.88} = 1.09$ sein. Daraus folgt, daß, wenn auch das Chlorzink durch die Elektrolyse basisch wird, die Menge des entstandenen Zinkoxyds jedoch zu klein erscheint, um in merklicher Weise die Resultate der Polarisationsmessungen zu beeinflussen.

In dem während der Ausführung der ersten Versuchsreihe abgeschiedenen metallischen Zink konnten nur Spuren von Eisen nachgewiesen werden, dessen Gehalt auf colorimetrischem Wege zu 0.02 % bestimmt wurde.

Aus der Tabelle sieht man, daß die Polarisation einen negativen Temperaturkoeffizienten besitzt; sie fällt mit steigender Temperatur, zuerst langsam und dann von 638° an ziemlich rasch.

Bis zu 638° schwankt der Temperaturkoeffizient sehr wenig; zwischen 638 — 718° ist er der absoluten Gröfse nach mehr als doppelt so grofs geworden. Ob aber die Werte der Polarisation und des Temperaturkoeffizienten über 638° der Wirklichkeit entsprechen, kann nicht entschieden werden, da es möglich ist, dafs bei diesen Temperaturen sich in der Schmelze verteilender Zinkdampf auf die Polarisationswerte herunterdrückend wirkt. Enorm grofse (der absoluten Gröfse nach) Temperaturkoeffizienten und auferordentlich kleine Polarisationswerte habe ich bei der Elektrolyse des geschmolzenen Cadmiumchlorids beobachtet. Dafs es hier die bedeutende Dampfspannung des Cadmiums ist, die auf die Polarisationswerte stark herunterdrückend wirkt, liegt auf der Hand. In der schon zitierten Arbeit macht Prof. LORENZ darauf aufmerksam, dafs bei der Elektrolyse des geschmolzenen Chlorcadmiums das abgeschiedene Cadmium in Form von braunen Dämpfen sich massenhaft in der Schmelze verteilt. In Übereinstimmung mit Prof. LORENZ fand ich, dafs beim Auflösen des Chlorcadmiums in Wasser, das im geschmolzenen Zustande der Elektrolyse unterworfen wurde, ein Rückstand bleibt, der aus schwarzgrauem Pulver besteht, welches sich sehr schwer in Salzsäure, aber sehr leicht und unter starkem Aufbrausen in Salpetersäure löst. Bei Behandlung der salpetersauren Lösung mit Schwefelwasserstoff entsteht ein gelber Niederschlag von CdS. Übrigens beobachtet man auch bei der Elektrolyse der geschmolzenen Silberhalogenverbindungen eine bedeutende Steigerung des Temperaturkoeffizienten der Polarisation über 700° . Bei dieser Temperatur ist aber das Silber fest und die Steigerung des Temperaturkoeffizienten ist hier wahrscheinlich auf andere Ursachen zurückzuführen.

In der nächstfolgenden Tabelle I sind die Polarisationswerte, die man bei der Elektrolyse des geschmolzenen Chlorzinks bei verschiedenen Temperaturen beobachtet, zusammengestellt. Diese Werte stellen die Mittelwerte aus drei oben teilweise mitgeteilten Messungsreihen dar. Da die Temperaturpunkte der einzelnen Messungsreihen nicht immer dieselben waren, so sind einige Werte interpoliert, um den Mittelwert aus allen drei Reihen bei einer bestimmten Temperatur berechnen zu können. In so kleinen Temperaturintervallen wie 10° oder 20° war diese Interpolation wohl statthaft.

Tabelle I.

In dieser Tabelle bedeutet t die Temperatur, vom Schmelzpunkt des Eises an gerechnet, ε die elektromotorische Kraft der Polarisation und $\frac{d\varepsilon}{dt}$ den Temperaturkoeffizienten derselben in Volt.¹

t	ε	E	$\frac{d\varepsilon}{dt}$	G	Q	Q'	A
408°	1.5765	72.647		23.222	95.869	95.902 - S	1.362
428°	1.5617	71.967	0.000740	25.843	97.810		
448°	1.5453	71.210	0.000820	26.580	97.790		
468°	1.5297	70.491	0.000780	25.610	96.101	97.59 - S	1.482
488°	1.5147	69.800	0.000750	25.600	95.400		
508°	1.5001	69.127	0.000730	24.473	93.600		
528°	1.4865	68.500	0.000680	20.227	88.727		
568°	1.4646	67.491	0.000548	28.873	96.364		
588°	1.4497	66.805	0.000745	32.138	98.943		
608°	1.4335	66.059	0.000810	44.455	110.514		
628°	1.4116*		0.001095				
648°	1.3888*		0.001140				
668°	1.3633*		0.001275				
688°	1.3269*	61.146	0.001820	124.000	185.146		
708°	1.2709*		0.002800				
728°	1.2089*		0.003100				

Wie man aus der Tabelle sieht, sinkt die Polarisation mit steigender Temperatur, und zwar desto rascher, je näher man an den Siedepunkt² des Chlorzinks gelangt, welcher nach V. MEYER's genauer Bestimmung bei 730° liegt. Der Nullpunkt der Polarisation bei der Elektrolyse des geschmolzenen Chlorzinks liegt wahrscheinlich bedeutend höher, als der Siedepunkt dieser Substanz, da bei 728°, also nur ein paar Grade unter dem Siedepunkt, die Polarisation noch 1.2089 Volt beträgt. POINCARÉ³ hat die Polarisation bei der Elektrolyse einiger geschmolzener Alkalimetallsalze, wie NaNO₃, KClO₃ etc., gemessen und gefunden, daß die Werte der

¹ Diese Bezeichnungsweise ist in allen unten folgenden Tabellen beibehalten.

² Siehe LANDOLT's „Tabellen“ (2. Aufl.) 1894.

³ *Compt. rend.* (1890) 110, 950.

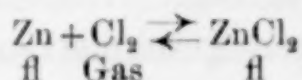
Polarisation sehr stark mit steigender Temperatur fallen und zu Null werden, wenn die betreffenden Salze bis zum Zersetzungspunkt erhitzt sind. Die von POINCARÉ gefundenen Polarisationswerte sind aber nicht einwandfrei, da er als Elektroden feine Silber- oder Golddrähte benutzte, welche bei hohen Temperaturen von solchen Substanzen, wie KClO_3 , gewiß angegriffen werden.

Wegen der oben besprochenen Verteilung der Zinkdämpfe in der Schmelze über 600° sind die in der Tabelle I mit Sternchen (*) versehenen Polarisationswerte nicht ganz sicher und wahrscheinlich kleiner, als der Wirklichkeit entspricht.¹

Unter 400° , also unter dem Schmelzpunkt² des Zinkes, der nach V. MEYER bei 419° liegt, wächst die Polarisation noch etwas, aber nur sehr langsam. Bei 370° beträgt sie 1.585 Volt und behält diesen Werth bis zu 290° . Unter 290° sinkt die elektrische Leitfähigkeit des Chlorzinks rapide, die Zelle polarisiert sich sehr schlecht und die Polarisation sinkt. Zwischen 250 — 260° , also beim Schmelzpunkt³ des Chlorzinks, giebt die Zelle, verbunden mit dem Galvanometer, schon keinen Ausschlag mehr. Außerdem wird in der Nähe des Schmelzpunktes das Chlorzink zähe, wodurch ein schlechter Kontakt zwischen den Kohleelektroden und der Schmelze bedingt wird. Diese Umstände verhinderten die weitere Verfolgung der Polarisation bei der Elektrolyse des Chlorzinks bis zum — und unter dem Schmelzpunkt desselben.

Nach einer anderen Methode hat Prof. LORENZ⁴ schon früher die Zersetzungsspannung des geschmolzenen Chlorzinks bei ca. 500° bestimmt und dieselbe gleich 1.49—1.50 Volt gefunden. Aus den Messungen, die in der Tabelle I zusammengestellt sind, folgt, daß die Polarisation bei der Elektrolyse des geschmolzenen Chlorzinks bei 508° gleich 1.5001 Volt ist, was mit dem von Prof. LORENZ für die Zersetzungsspannung gefundenen Wert gut übereinstimmt.

Vom Standpunkte der HELMHOLTZ'schen Theorie betrachtet, stellen die in der zweiten Kolumne der Tabelle I verzeichneten Polarisationswerte die Änderungen der freien Energie der umkehrbaren chemischen Reaktion



¹ Auch in allen folgenden Tabellen dieser Arbeit sind alle mir nicht ganz sicher erscheinenden Werte mit einem Sternchen (*) bezeichnet.

² LANDOLT's „Tabellen“ (2. Aufl.) 1894.

³ Ebendasselbst.

⁴ Z. anorg. Chem. (1896), 276.

bei verschiedenen Temperaturen dar. Bezeichnen wir die Änderungen der freien Energie für 1 Grammolekül Substanz mit E , so ist, wie schon in der Einleitung erörtert wurde, $E = n \cdot 23041 \cdot \epsilon$, ausgedrückt in Grammkalorien. NERNST¹ nennt die Gröfse E „die freie Bildungsenergie“ der betreffenden Substanz, indem er auf die Analogie zwischen dieser und der molekularen Bildungswärme hinweist.

Die freien Bildungsenergien des geschmolzenen Chlorzinks, ausgedrückt in Kalorien = 1000 Grammkalorien, sind in der dritten Kolumne der Tabelle I verzeichnet.

Bezeichnen wir die gebundene Energie mit G , bezogen auf 1 Grammolekül und ausgedrückt in Grammkalorien, so ist $G = n \cdot 23041 \cdot T \frac{d\epsilon}{dT}$, wo T die absolute Temperatur bedeutet. Die Werthe der gebundenen Energie des geschmolzenen Chlorzinks bei verschiedenen Temperaturen sind unter G in der fünften Kolumne der Tabelle I verzeichnet. Diese Werte sind ebenso in Kalorien = 1000 Grammkalorien ausgedrückt.

Um die molekulare Bildungswärme des geschmolzenen Chlorzinks bei verschiedenen Temperaturen zu berechnen, bedienen wir uns der in der Einleitung erwähnten Gleichung (I):

$$Q = n \cdot 23041 \cdot \epsilon - n \cdot 23041 \cdot T \frac{d\epsilon}{dT}$$

oder nach der eben eingeführten Bezeichnungsweise

$$Q = E + G.$$

G kommt hier mit positivem Vorzeichen vor, weil der Temperaturkoeffizient $\frac{d\epsilon}{dT}$ negativ ist. Somit brauchen wir nur die Werte der freien Bildungsenergie und der gebundenen Energie zu addieren, um die Werthe der molekularen Bildungswärme Q bei den entsprechenden Temperaturen zu erhalten. Diese Werthe sind unter Q in der sechsten Kolumne der Tabelle I verzeichnet.

Die molekulare Bildungswärme des Chlorzinks ist von THOMSEN² zu 97.2 Cal. bei 18° (C.) bestimmt worden. Um diese Bildungswärme mit den in der Tabelle I angegebenen Bildungswärmen vergleichen zu können, muß dieselbe auf die entsprechende Temperatur umgerechnet werden. Nach dem ersten Hauptsatz der Thermo-

¹ NERNST, „Theoretische Chemie“ S. 544.

² Die thermochemischen Daten sind OSTWALD'S „Allg. Chemie“ (2. Aufl. 1893) Bd. II, entnommen, wenn nicht anderes besonders betont wird.

dynamik besteht zwischen der Bildungswärme einer gegebenen Substanz Q_t bei der Temperatur t und der Bildungswärme Q_{t_0} bei einer anderen Temperatur t_0 folgende Relation:¹

$$Q_t = Q_{t_0} + m_1 \int_{t_0}^t c_1 dt + m_2 \int_{t_0}^t c_2 dt + S_1 + S_2 - \left(m \int_{t_0}^t c dt + S \right) \quad (\text{III})$$

In dieser Gleichung bedeuten:

m_1 und m_2 die Molekular- bzw. Atomgewichte der reagierenden Bestandteile;

m das Molekulargewicht des Reaktionsproduktes;

c_1 und c_2 die spezifischen Wärmen der reagierenden Bestandteile;

c die spezifische Wärme des Reaktionsproduktes;

S_1 und S_2 die Summen der molekularen Schmelz und Verdampfungswärmen der reagierenden Bestandteile;

S die molekulare Schmelzwärme des Reaktionsproduktes.

In der Gleichung (III) ist die äußere Arbeit nicht berücksichtigt, weil an den thermochemischen Daten, die von THOMSEN herrühren, die entsprechende Korrektur angebracht ist.

Die Summe des zweiten, dritten, vierten und fünften Gliedes der rechten Seite der Gleichung (III) stellt die Wärmemenge dar, die zugeführt werden muß, um je 1 Grammolekül bzw. 1 Gramm-atom der reagierenden Bestandteile von der Temperatur t_0 auf die Temperatur t zu erwärmen. Die Summe des sechsten und des siebenten Gliedes der rechten Seite der Gleichung (III) stellt die Wärmemenge dar, die zugeführt werden muß, um 1 Grammolekül des Reaktionsproduktes von der Temperatur t_0 auf die Temperatur t zu erwärmen. Bezeichnen wir die erste Wärmemenge mit C_r und die zweite mit C_e , dann haben wir

$$Q_t = Q_{t_0} + C_r - C_e \quad (\text{III}')$$

Es soll jetzt mit Hilfe der Gleichung (III') aus der THOMSEN'schen Zahl die Bildungswärme des Chlorzinks bei 408° berechnet werden. Die Größe C_r berechnet sich folgendermaßen. Nach LE VERRIER² ist die spez. Wärme des Zinks

zwischen 0–110° = 0.096

„ 110–300° = 0.105

„ 300–400° = 0.122

¹ Siehe OSTWALD'S „Allg. Chemie“ (2. Aufl. 1898) Bd. II, etc.

² LANDOLT'S „Tabellen“ (2. Aufl. 1894.) Alle hier in Betracht kommenden physikalischen Konstanten sind diesen Tabellen entnommen.

Daraus berechnet sich die Wärmemenge, deren es bedarf, um 1 Grammatom Zink von 18° auf 408° zu erwärmen, zu

$$65.1[0.096(110-18^{\circ})+0.105(300-110^{\circ})+0.122(408-300^{\circ})]=2.731 \text{ Cal.}$$

Die spez. Wärme des gasförmigen Chlors bei konstantem Druck ist nach STRECKER zwischen $18-350^{\circ}$ gleich 0.1155. Daraus folgt die Wärmemenge, deren es bedarf, um 1 Grammolekül Chlor von 18° auf 408° zu erwärmen,

$$70.9 \cdot 0.1155(408-18^{\circ})=3.194 \text{ Cal.}$$

Somit ist

$$C_r=(2.731+3.194) \text{ Cal.} =5.925 \text{ Cal.}$$

Für die einigermaßen genaue Berechnung der Grösse C_e fehlen uns die entsprechenden physikalischen Daten. Die spez. Wärme des Chlorzinks ist nach REGNAULT zwischen $18-100^{\circ}=0.13618$. Bei höheren Temperaturen ist dieselbe nicht bekannt. Für eine grobe Berechnung der Grösse C_e können wir die spez. Wärme des Chlorzinks als konstant annehmen. Dann berechnet sich die Wärmemenge, deren es bedarf, um 1 Grammolekül Chlorzink von 18° auf 408° zu erwärmen, zu

$$136 \cdot 0.13618(408-18^{\circ})=7.223 \text{ Cal.}$$

Somit ist

$$C_e=(7.223+S) \text{ Cal.,}$$

wenn wir mit S die ebenso unbekannte molekulare Schmelzwärme des Chlorzinks bezeichnen.

Mit Hilfe dieser Zahlen und der Gleichung (III) berechnet sich die Bildungswärme des Chlorzinks bei 408° zu

$$(97.2+5.925-7.223-S) \text{ Cal.} =(95.902-S) \text{ Cal.}$$

Die molekulare Schmelzwärme samt dem kleinen Fehler, der durch die Annahme der Konstanz der spec. Wärme des Chlorzinks bedingt ist, kann höchstens einige grosse Kalorien betragen.

Aus der Polarisierung und dem Temperaturkoeffizienten derselben berechnet sich die Bildungswärme des Chlorzinks bei 408° zu 95.869 Cal., welche Zahl aber nicht ohne weiteres mit der kalorimetrisch gemessenen Bildungswärme vergleichbar ist, da in ihr das Wärmeäquivalent der von der Atmosphäre bei der Vereinigung von 1 Grammatom Zink mit 1 Grammolekül Chlor geleisteten Arbeit steckt. Diese Arbeit beträgt nun in kalorischem Mass mRT Grammkalorien, wenn m die Anzahl der bei der Vereinigung verschwundenen Gasmoleküle bedeutet. Ziehen wir von 95.869 Cal. den von der Atmosphäre geleisteten Arbeitsbetrag $=2(408^{\circ}+273^{\circ})=1.362 \text{ Cal.}$

ab, so kommen wir zu der Zahl 94.507 Cal., welche mit $(95,902 - S)$ Cal. direkt vergleichbar ist. Wäre die molekulare Schmelzwärme des Chlorzinks S bekannt, so wäre die Übereinstimmung zwischen diesen Zahlen wahrscheinlich ziemlich gut ausgefallen.

Um die Bildungswärme des Chlorzinks bei einer höheren Temperatur, z. B. bei 468° zu berechnen, muß die latente Schmelzwärme des Zinks berücksichtigt werden. Für 1 g Zink beträgt diese 28.1 Grammkalorien. Somit berechnet sich bei $468^\circ C_r$ zu

$$65.1[0.096(110 - 18^\circ) + 0.105(300 - 110^\circ) + 0.122(468 - 300^\circ) + 28.1] \\ + 70.9 \cdot 0.1155(468 - 18^\circ) = 8.724 \text{ Cal.}$$

und C_e zu

$$136 \cdot 0.13618(468 - 18^\circ) + S = (8.334 + S) \text{ Cal.}$$

Daraus folgt, daß die Bildungswärme des Chlorzinks bei 468°

$$97.2 \text{ Cal.} + 8.724 - 8.334 - S = (97.59 - S) \text{ Cal.}$$

beträgt.

Aus der Polarisation und dem Temperaturkoeffizienten derselben berechnet sich die Bildungswärme des Chlorzinks bei 468° zu 96.101 Cal., oder um den Betrag der äußeren Arbeit $= 2(468 + 273) = 1.482 \text{ Cal.}$ korrigiert zu 94.619 Cal. Wie man sieht, weichen auch diese beiden Zahlen sehr wenig von einander ab.

Die beiden aus der THOMSEN'schen Zahl bei hohen Temperaturen berechneten Bildungswärmen sind in der Tabelle I unter Q verzeichnet. In der letzten Kolumne dieser Tabelle unter A sind die Wärmeäquivalente der äußeren Arbeit angegeben, die von den Zahlen unter Q abgezogen werden müssen.

Zum Schluß dieses Kapitels sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß die Differenz der aus der Polarisation und dem Temperaturkoeffizienten derselben berechneten Bildungswärmen des Chlorzinks über und unter dem Schmelzpunkt des Zinks (419°) gerade der latenten Schmelzwärme des Zinks, bezogen auf 1 Gramm-atom entspricht, was mit den Forderungen der Theorie im Einklang ist. Bei 428° beträgt nämlich die Bildungswärme des Chlorzinks (Tabelle I, Q) 97.81 Cal., bei 408° 95.87 Cal. Die Differenz ist somit 1.94 Cal. gleich. In LANDOLT's Tabellen ist die latente Schmelzwärme eines Grammes Zink zu 28.1 Grammkalorien angegeben. Daraus berechnet sich die latente Schmelzwärme eines Grammatoms Zink zu $28.1 \times 65 = 1.83 \text{ Cal.}$ Wie man sieht, stimmen die beiden Zahlen befriedigend überein.

IV. Bromzink.

Das Bromzink muß ebenso wie das Chlorzink durch die Elektrolyse entwässert werden, ehe es für die Messungen verwendet werden kann. Das geschmolzene wasserhaltige Bromzink sieht gelblich und klar aus und bei der Elektrolyse mit Kohleelektroden verhält es sich dem geschmolzenen Chlorzink sehr ähnlich. Es trübt sich zuerst, um nachher in dem Maße sich aufzuklären, als die Wasserstoffentwicklung an der Kathode nachgiebt. Ist es entwässert, so sieht es grünlich und klar aus. Entwässert leitet das geschmolzene Bromzink die Elektrizität bedeutend besser als wasserhaltig. Seine Leitfähigkeit ist bei verschiedenen Temperaturen von GRAETZ gemessen und erscheint geringer als diejenige des Chlorzinks. Das feste Bromzink vermag noch die Elektrizität zu leiten, wenigstens bis 300° . Der Schmelzpunkt des Bromzinks liegt nach GRAETZ bei 390° , der Siedepunkt nach V. MEYER bei 650° , nach meiner Erfahrung zwischen 670 — 680° .

Um die Änderungen der freien Energie des geschmolzenen Bromzinks zu bestimmen, wurden folgende zwei Messungsreihen ausgeführt. Für die Ausführung der ersten Messungsreihe wurden ca. 180 g wasserhaltiges Bromzink genommen, durch die Elektrolyse vollständig entwässert und in das Zersetzungsrohr (Fig. 1) umgegossen. Dieses entwässerte Bromzink wurde im Schmelzofen (Fig. 3) noch weiter elektrolysiert, um eine bestimmte Menge des flüssigen Metalls niederzuschlagen. Dann wurde die Polarisation bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Vor jeder Galvanometerablesung wurde die Zelle 1 Minute lang polarisiert. Die dabei angewandte Stromintensität war 1.0—1.4 Amp. Diese Messungen wurden bis 340° , also 50° unter dem Schmelzpunkt des Bromzinks, fortgesetzt.

Die zweite Messungsreihe wurde ebenso mit dem vorher entwässerten Bromzink ausgeführt. Die Zelle wurde jetzt aber nur 30 Sekunden vor jeder Galvanometerablesung polarisiert. Die dabei angewandte Stromstärke war 2.0 Amp. Diese Messungen wurden auch bis 340° fortgesetzt.

Um zu zeigen, wie die beiden Messungsreihen mit einander stimmen, entnehme ich wiederum jeder derselben, ohne Rücksicht auf gute Übereinstimmung, einige Zahlen und stelle sie tabellarisch neben einander.

1. Messungsreihe			2. Messungsreihe		
t	ε (Volt)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$	t	ε (Volt)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$
340°	1.3315	0.000378*	341°	1.3665	0.000560
442°	1.2929		436°	1.3133	0.000919
530°	1.2213	0.000814	535°	1.2223	0.001478
580°	1.1487	0.001452	595°	1.1336	0.003685
651°	0.9261	0.003135	657°	0.9051	

Wie man aus dieser Tabelle sieht, sind die Zahlen der ersten Messungsreihe von 340—500° um 2—3% kleiner als diejenigen der zweiten. Von 500—570° sind die Zahlen der beiden Messungsreihen fast identisch. Endlich von 570—650° und darüber sind die Polarisationswerte der ersten Messungsreihe um ca. 2—3% größer als diejenigen der zweiten. Die größten Schwankungen kommen erstens unter dem Schmelzpunkt (390°) des Bromzinks vor, zweitens über 600°, also nahe am Siedepunkt desselben. Im ersten Falle sind die Unterschiede zwischen den beiden Messungsreihen auf den schlechten Kontakt der Kohleelektroden mit dem erstarrten Elektrolyten zurückzuführen; bei der Ausführung der zweiten Messungsreihe wurde dieser Kontakt dadurch besser gemacht, daß gerade vor dem Erstarren der Substanz die Kohleanode um 1 cm tiefer hineingesteckt wurde. Unter 340° fällt die Polarisation sehr rasch ab. Bei 300° geht schon kein Strom mehr durch den Elektrolyten. Daß über 600° und bis zum Siedepunkt des Bromzinks die Polarisationswerte aus der zweiten Messungsreihe kleiner sind als die aus der ersten, erklärt sich vielleicht dadurch, daß im ersten Falle die Zelle nicht lange genug (nur 30 Sek.) polarisiert wurde. Bei höheren Temperaturen entweicht das Brom in Form von Blasen viel leichter aus dem Elektrolyten, als bei niederen Temperaturen; deshalb sollte man bei höheren Temperaturen die Zelle länger polarisieren, als bei niederen, um die die Anode umgebende Schicht des Elektrolyten möglichst mit gasförmigem Brom zu sättigen.

Wie bei der Elektrolyse des geschmolzenen Chlorzinks, so fällt auch hier die Polarisation mit steigender Temperatur desto stärker ab, je näher man dem Siedepunkte der Substanz ist. Dementsprechend wächst der negative Temperaturkoeffizient seiner absoluten GröÙe nach sehr stark an. Das rapide Fallen der Polarisation

ist hier kaum durch die oben besprochene Verteilung des Zinkdampfes in der Schmelze zu erklären, da dieses beim Bromzink schon über 530° stattfindet und beim Chlorzink erst über 630° sich bemerken liefs. Vielleicht wirkt die durch diese hohen Temperaturen gesteigerte Diffusion des Anodengases zur Kathode depolarisierend.

Da die Unterschiede zwischen den beiden Messungsreihen nicht über 3% hinausgehen — meistens betragen sie nur 2% —, so war es wohl statthaft, die Mittelwerte aus diesen beiden Messungsreihen zu bilden. Diese Mittelwerte sind in der Tabelle II angegeben. Die Bezeichnungsweise ist dieselbe wie in Tabelle I. Die mit Sternchen versehenen Polarisationswerthe sind nicht sicher. Die freien Bildungsenergien E , die gebundenen Energien G und die Bildungswärmen Q sind nur für solche Temperaturpunkte berechnet, wo die Polarisationswerte zuverlässiger erscheinen.

Tabelle II.

t	ε (Volt)	E (Cal.)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$ (Volt)	G (Cal.)	Q (Cal.)
340°	1.3490*				
360°	1.3490*	62.164	0.000493	14.380	76.544
390°	1.3342	61.483	0.000610	18.636	80.119
410°	1.3220	60.920	0.000673	21.182	82.102
440°	1.3018	59.989	0.000860	28.257	88.246
460°	1.2846	59.197	0.000900	30.400	89.597
480°	1.2666	58.367	0.000935	32.444	90.811
500°	1.2479	57.506	0.000997	35.515	93.021
530°	1.2180	56.128	0.001103	40.816	96.944
560°	1.1849	54.603	0.001705	65.450	120.053
580°	1.1508*		0.002630		
610°	1.0719*		0.003550		
630°	1.0009*		0.003510		
650°	0.9297*	49.464	0.003850	91.660	141.124
670°	0.8527*				

THOMSEN hat die Bildungswärme des Bromzinks zu 78.0 Cal. bei 18° C. bestimmt, bezogen auf Brom im flüssigen Zustande, und

zu 86.2 Cal., bezogen auf Brom im gasförmigen Zustande. Die von BERTHELOT¹ gefundene Zahl bezieht sich auf Brom im gasförmigen Zustande und ist 87.2 Cal. gleich. Die Berechnung der Bildungswärme des Bromzinks bei hohen Temperaturen ist nicht möglich, da die spezifische Wärme dieser Substanz nicht bekannt ist. Jedenfalls zeigt der Vergleich dieser Zahlen mit den aus der Polarisierung und dem Temperaturkoeffizienten derselben berechneten Bildungswärmen, die in der Tabelle II unter Q verzeichnet sind, eine qualitative Übereinstimmung. Die bei 360°, 390° und 410° aus der Polarisierung berechneten Bildungswärmen sind zweifellos etwas zu klein. Bei diesen Temperaturen ist die Schmelze schon sehr zähflüssig und der Kontakt zwischen derselben und den Elektroden nicht mehr vollkommen, wodurch eine genaue Messung der Polarisierung ausgeschlossen ist.

Aus dem Vergleich der Tabellen I und II sieht man, daß die Bildungswärmen des geschmolzenen Bromzinks sich mit steigender Temperatur denjenigen des geschmolzenen Chlorzinks nähern. In derselben Zeit erscheinen die freien Bildungsenergien des ersteren bedeutend niedriger als die des letzteren.

Der in der Tabelle II verzeichnete Gang des Temperaturkoeffizienten mit der Temperatur entspricht insofern den Forderungen der v. HELMHOLTZ'schen Theorie, daß aus der Differenz der Temperaturkoeffizienten gerade vor und nach dem Erstarren des Zinks die latente Schmelzwärme desselben, S_{zn} , bezogen auf 1 Grammatom, sich nach der in der Einleitung erörterten Relation

$$\frac{d\varepsilon'}{dT} - \frac{d\varepsilon}{dT} = \frac{S_{zn}}{T \cdot n \cdot F}$$

berechnen läßt.

Zwischen 410—440°, also über dem Schmelzpunkt (419°) des Zinks, beträgt der Temperaturkoeffizient 0.00067, zwischen 390—410°, also unter dem Schmelzpunkt des Zinks beträgt derselbe 0.00061. Die Differenz² ist somit gleich $0.00006 = \frac{S_{zn}}{(419^\circ + 273) \cdot 2.23041}$. Daraus folgt $S_{zn} = 1.91$ Cal.

¹ *Compt. rend.* (1878) 86, 628.

² Beim Chlorzink war $\frac{d\varepsilon}{dT}$ zwischen 428—468° im Mittel = 0.00080 Volt, zwischen 408—428° = 0.00074 Volt. Somit betrug die Differenz 0.00006 Volt, d. h. sie war genau so groß wie beim Bromzink (siehe Tabelle I).

Zu demselben Resultat führt selbstverständlich auch die Differenz der Bildungswärmen des Bromzinks gerade über und unter dem Schmelzpunkt des Zinks. Bei 410° beträgt die Bildungswärme des Bromzinks 82.10 Cal. bei 390° 80.12 Cal. Die Differenz ist somit gleich 1.98 Cal. Wie schon früher erwähnt, hat PERSON die latente Schmelzwärme eines Grammes Zink zu 28.1 g Cal. bestimmt. Daraus berechnet sich die Schmelzwärme eines Grammatoms Zink S_{zn} zu 1.83 Cal. Die Übereinstimmung ist somit eine befriedigende.

V. Chlorblei.

Das Arbeiten mit Chlorblei ist nicht so umständlich, wie mit Chlor- oder Bromzink, da das Chlorblei vollkommen wasserfrei ist. Das Chlorblei schmilzt nach CARNELLEY zwischen $485-510^{\circ}$, nach meiner Erfahrung zwischen $485-490^{\circ}$. Der Schmelzpunkt des metallischen Bleis liegt bedeutend niedriger: nach PERSON schmilzt es zwischen $320-326^{\circ}$. Geschmolzen erscheint Chlorblei stark lichtbrechend und sieht gelb und klar aus. Bei höheren Temperaturen (zwischen $600-800^{\circ}$) wird das geschmolzene Chlorblei dunkelrot. Geschmolzenes Chlorblei ist einer der besten Leiter für die Elektrizität. Bei der Elektrolyse zwischen zwei Kohleelektroden trübt es sich sehr stark, und diese Trübung verschwindet hier bei fortwährender Elektrolyse nicht. Im Moment der Stromschliessung scheidet sich an der Kathode Metall ab, dessen Menge wegen des grossen elektrochemischen Äquivalents des Bleis sehr rasch anwächst. Bei der Elektrolyse des geschmolzenen Chlorbleis tritt sehr oft die Erscheinung des Erglühens der Anode ein und ist bei der Ausführung der Polarisationsmessungen sehr lästig. Die Stromintensität sinkt auf einmal beinahe auf Null, die Klemmenspannung steigt und die Chlorelektrode gerät in lebhaftes Glühen. An der ganzen in die Schmelze eingetauchten Oberfläche der Kohleanode geht eine Art von Funkenentladung vor sich und es hat den Anschein, als ob die Oberfläche durch eine gasähnliche und durchsichtige Hülle vom übrigen Elektrolyten sich abhobe. Dabei hört man ein Geräusch, wie bei einem Induktorium von niedriger Tonhöhe. Manchmal genügt eine Erschütterung der Anode, um die Glüherscheinung zum Verschwinden zu bringen, manchmal verschwindet sie von selbst. Diese Erscheinung wurde schon früher von Prof. LORENZ bei der Elektrolyse des geschmolzenen Chlorbleis beobachtet. Ferner beobachteten das Erglühen der Anode MIGNÉ bei der Elektrolyse des geschmolzenen Aluminiumchlorids,

HULIN¹ bei der feuerflüssigen Elektrolyse eines Gemisches aus Chlornatrium und Chlorblei und endlich GROSS² und ALEXANDER³ bei der feuerflüssigen Elektrolyse eines Gemisches von Chlorsilber und Schwefelsilber. Ausserdem habe ich diese Erscheinung bei der Elektrolyse des geschmolzenen Chlorcadmiums sehr oft und bei der Elektrolyse des geschmolzenen Brombleis und Bromsilbers nur selten beobachtet. Eine rationelle Erklärung derselben steht noch aus. Es ist üblich, dieselbe auf den Übergangswiderstand, verursacht durch eine Dampfschicht um die Anode, zurückzuführen. Misst man die Polarisierung bald nach dem Auftreten dieser Glüherscheinung, so erscheint dieselbe heruntergedrückt. So z. B. beträgt die Polarisierung bei der Elektrolyse des geschmolzenen Chlorbleis bei 658° 1.136 Volt, bei derselben Temperatur, aber während des Glühens beobachtet, beträgt sie 0.646 Volt. Übrigens ist die Polarisierungsniedrigung meistens nicht so gross und geht nicht über 0.02—0.03 Volt hinaus.

Nach dieser flüchtigen Mitteilung über die qualitative Elektrolyse des geschmolzenen Chlorbleis seien die fünf Messungsreihen mitgeteilt, die ausgeführt wurden, um die Änderungen der freien Energie zu ermitteln.

Die erste wurde mit 116 g Chlorblei ausgeführt. Um die Metallelektrode zu erzeugen, wurde das Chlorid im Schmelzofen (Fig. 3) 50 Minuten lang elektrolysiert, wobei die Stromstärke zwischen 7.0—8.5 Ampère schwankte. Dann wurde die Polarisierung bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Vor jeder Galvanometerablesung wurde die Zelle 1 Minute lang polarisiert, wobei die Stromstärke 6.0—6.5 Amp. betrug.

Um zu sehen, ob die Polarisationswerte von der Dauer der vorherigen Elektrolyse abhängig sind, wurden bei der zweiten Messungsreihe ca. 170 g Chlorblei zuerst 1½ Stunde lang elektrolysiert, wobei die Stromstärke 9.2—10.5 Amp. betrug, und dann in das Zersetzungsrohr (Fig. 1) umgegossen. Der umgegossene Elektrolyt wurde im Schmelzofen der weiteren Elektrolyse unterworfen, die 1 Stunde dauerte. Dann wurde die Polarisierung gemessen. Vor jeder Galvanometerablesung wurde der Hauptstrom auf 1 Minute geschlossen, um die Zelle zu polarisieren. Die Stromstärke betrug dabei 9—10 Amp.

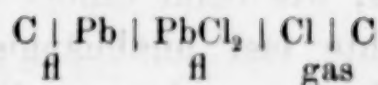
¹ *Z. angew. Chem.* 1897, 494.

² *Elektrochem. Zeitschr.* 4, 1; *Zeitschr. Elektrochem.* 3, 486 Ref.

³ *Zeitschr. Elektrochem.* (1898), 5, 93.

1. Messungsreihe			2. Messungsreihe			3. Messungsreihe			4. Messungsreihe			5. Messungsreihe		
t	ϵ (Volt)	$\frac{d\epsilon}{dt}$	t	ϵ (Volt)	$\frac{d\epsilon}{dt}$	t	ϵ (Volt)	$\frac{d\epsilon}{dt}$	t	ϵ (Volt)	$\frac{d\epsilon}{dt}$	t	ϵ (Volt)	$\frac{d\epsilon}{dt}$
467°	1.2657	0.000719	466°	1.2614	0.000692	467°	1.2625	0.000734	467°	1.2823	0.000758	465°	1.2852	0.000813
567°	1.1938	0.000648	556°	1.1991	0.000692	559°	1.1950	0.000479	567°	1.2065	0.000741	560°	1.2080	0.000760
657°	1.1355	0.000626	646°	1.1368	0.000693	649°	1.1519	0.001115	647°	1.1472	0.000792	650°	1.1396	0.000847
707°	1.1012	0.000692	706°	1.0952	0.001187	709°	1.0850	0.000992	707°	1.0997	0.001161	710°	1.0888	0.000725
767°	1.0627		766°	1.0240		769°	1.0255		767°	1.0300		750°	1.0598	

Die dritte Messungsreihe wurde mit demjenigen Chlorblei ausgeführt, welches für die Ausführung der ersten Messungsreihe diente. Das alte Rohr wurde zerschlagen, das Chlorblei samt dem Metallregulus in ein neues Zersetzungsröhr hineingebracht und im Schmelzofen bis auf 800° erhitzt. Anstatt die Zelle mit dem Strome zu polarisieren, wurde mittels einer Dochkohle das elektrolytisch dargestellte Chlor in die Schmelze eingeleitet und die elektromotorische Kraft der Kette

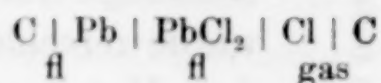


bei verschiedenen Temperaturen gemessen.

Die vierte Messungsreihe wurde mit einer frischen Portion Chlorblei und ähnlich der ersten Messungsreihe ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, daß im letzten Falle die Zelle mit kleineren Stromstärken, die zwischen 2.0—2.5 Amp. schwanken, polarisiert wurde, um zu sehen, ob die Polarisationswerte von der Stromdichte abhängig sind.

Die fünfte Messungsreihe wurde endlich folgendermaßen ausgeführt. Es wurden ca. 120 g frisches Chlorblei in das Zersetzungsröhr (Fig. 1) hineingebracht und im Schmelzofen bis auf 750° erhitzt. Dieses Chlorblei wurde nicht elektrolysiert. Als Metallelektrode diente einer von den früher gewonnenen Bleireguli, welcher vorsichtig in den einen Schenkel des Zersetzungsröhres hineingesenkt

wurde. In den anderen Schenkel des Rohres wurde mittels einer Dochkohle das elektrolytisch dargestellte Chlor hineingeleitet. Es wurde also wiederum die Kette



bei verschiedenen Temperaturen gemessen.

Um zu zeigen, wie die einzelnen Messungsreihen mit einander stimmen, entnehme ich jeder derselben einige Zahlenwerte und stelle sie tabellarisch (siehe die vorhergehende Seite) neben einander.

Wie man sieht, stimmen die Zahlenwerte der einzelnen Messungsreihen meistens bis auf 1—2% überein. Aus der Übereinstimmung zwischen der ersten, zweiten und vierten Messungsreihe folgt, daß auch hier, wie beim Chlor- und Bromzink, die Polarisierung von der Stromdichte fast unabhängig ist. Aus der Übereinstimmung der fünften Messungsreihe mit den übrigen darf man schließen, daß die Beschaffenheit des Chlorbleis durch die fortwährende Elektrolyse gar nicht oder nur sehr wenig verändert wird. Nur über 700° erreichen die Abweichungen zwischen den einzelnen Messungsreihen ca. 4%. Bei allen hier untersuchten Substanzen zeigte es sich, daß je näher man dem Siedepunkt einer Substanz kommt, desto kleiner wird die Kapazität der entsprechenden Polarisationszelle und eine genaue Messung der Polarisierung ist nach der hier üblichen Methode nicht mehr möglich, da die Polarisationszelle nach dem Ausschalten des Hauptstromes sich sehr rasch erschöpft. In diesem Temperaturgebiet sind denn auch überall die größten Abweichungen zwischen den einzelnen Messungsreihen vorhanden und die hier beobachteten Polarisationswerte, die in allen Tabellen mit Sternchen versehen sind, sind wahrscheinlich um einige Hundertstel Volt (0.04—0.08 Volt) zu niedrig.¹

¹ Einige von den Bleireguli, mit denen diese Messungen ausgeführt wurden, wurden in der Weise quantitativ analytisch untersucht, daß man kleine Stücke davon in Salpetersäure auflöste und das Blei in Form des Superoxyds elektrolytisch abschied. Diese Reguli erwiesen sich fast absolut rein. So z. B. wurden 1.4279 g von dem Bleiregulus, mit dem die erste Messungsreihe ausgeführt wurde, in Salpetersäure aufgelöst und der Elektrolyse unterworfen. Es wurden dabei 1.648 g PbO₂ abgeschieden, was 1.427 g Blei entspricht. Aus dem Bleiregulus, mit dem die vierte Messungsreihe ausgeführt wurde, wurden 0.797 g in Salpetersäure aufgelöst und der Elektrolyse unterworfen, wodurch 0.919 g PbO₂ niedergeschlagen wurden, was 0.796 g Blei entspricht.

Erstarrt leitet das Chlorblei die Elektrizität bis zu 460°. Bei noch niederen Temperaturen scheint die Leitfähigkeit aufzuhören und die Zelle polarisiert sich nicht mehr.

In der nächstfolgenden Tabelle III sind die Mittelwerte der Polarisation aus den fünf Messungsreihen angegeben.

Tabelle III.

t , ε , E , $\frac{d\varepsilon}{dt}$, G und Q haben in dieser Tabelle dieselbe Bedeutung, wie in den Tabellen I und II.

t	ε (Volt)	E (Cal.)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$	G (Cal.)	Q (Cal.)	A (Cal.)	Q' (Cal.)	Diff.
466°	1.2714	58.590	0.000810	27.584	86.174	1.478	82.821	2,2%
506°	1.2390	57.095	0.000695	24.949	82.044	1.558	76.719	4.7%
526°	1.2251	56.455	0.000720	26.510	82.965	1.598	76.475	6.0%
546°	1.2107	55.790	0.000670	25.286	81.076	1.638	76.231	4.0%
566°	1.1973	55.174	0.000655	25.324	80.498	1.678	75.987	3.7%
586°	1.1842	54.570	0.000685	27.115	81.685	1.718	75.743	5.3%
606°	1.1705	53.939	0.000640	25.924	79.863			
626°	1.1577	53.350	0.000610	25.270	78.620			
646°	1.1455	52.786	0.000695	29.432	82.218			
666°	1.1316	52.146	0.000830	35.915	88.061			
686°	1.1150	51.381	0.000925	40.878	92.259			
706°	1.0965	50.529	0.000985	44.438	94.967			
746°	1.0571*	48.712	0.000880					
786°	1.0219*							

Die molekulare Bildungswärme des Chlorbleis ist von BERTHELOT¹ und THOMSEN bei 18° (C.) übereinstimmend zu 82.80 Cal. bestimmt worden. Zum Vergleich mit den aus der Polarisation und dem Temperaturkoeffizienten derselben berechneten und in der Tabelle III unter Q verzeichneten Bildungswärmen muß diese auf hohe Temperaturen nach der Gleichung (III') (siehe Kapitel III) umgerechnet werden. Die genaue Berechnung ist aber nicht möglich, da die spez. Wärme des Bleis nur bis 450° (C.), diejenige des Chlors nur bis 350° und diejenige des Chlorbleis nur bis über 485°

¹ *Compt. rend.* (1878), 86, 628.

bekannt ist. Macht man die Annahme, daß die spez. Wärmen von den eben angegebenen Temperaturpunkten konstant bleiben, so kann man mit grober Annäherung die BERTHELOT-THOMSEN'sche Bildungswärme auf höhere Temperaturen als 500° umrechnen.

Für die Berechnung der in der Gleichung (III') vorkommenden Größen C_r und C_e , welche ganz in derselben Weise geschah, wie beim Chlorzink (Kapitel III) gezeigt wurde, wurden folgende physikalische Daten benutzt, die alle LANDOLT's Tabellen entnommen sind.

Spez. Wärme des Bleis

zwischen $16-360^{\circ}$ 0.04096^1 (SPRING)
 „ $360-450^{\circ}$ 0.0402^1 (PERSON).

Bei den hier in Frage kommenden Berechnungen wurde die SPRING'sche Zahl benutzt.

Die latente Schmelzwärme von 1 g Blei beträgt nach RUDBERG 5.858 Grammkalorien, nach PERSON 5.369 Grammkalorien. Hier wurde der Mittelwert = 5.614 Grammkalorien benutzt.

Spez. Wärme des Chlors

zwischen $16-343^{\circ}$ gleich 0.1155 (STRECKER).

Spez. Wärme des Chlorbleis

zwischen $20-100^{\circ}$ gleich 0.0665 (REGNAULT),
 „ $20-100^{\circ}$ „ 0.0651 (LUGININ);

im Mittel also ist diese 0.0658 gleich. Nach EHRHARDT ist die spez. Wärme des Chlorbleis zwischen $160-380^{\circ}$ 0.0707 und über 485° , also im flüssigen Zustande 0.1035 gleich.

¹ Die spez. Wärme des Bleis wurde auch von LE VERRIER bestimmt und

zwischen $0-230^{\circ}$ gleich 0.038
 „ $230-300^{\circ}$ „ 0.046

gefunden. Ob man diese Zahlen oder die SPRING'sche Zahl benutzt, um die Wärmemenge zu berechnen, deren es bedarf, um 1 g Blei bis auf 300° zu erwärmen, in beiden Fällen resultiert ein und dieselbe Zahl Grammkalorien. Ich vermied es aber, die LE VERRIER'schen Zahlen zu extrapolieren, wie denn überhaupt jegliche Extrapolation vermieden wurde, um bei den Umrechnungen der kalorimetrisch bestimmten Bildungswärmen auf hohe Temperaturen jede Willkür möglichst zu beschränken. Deshalb benutzte ich die SPRING'sche Zahl, indem ich die jedenfalls nicht richtige Annahme machte, daß dieselbe bis über 500° hinaus sich nicht ändert. Bei einer solchen Annahme weiß man wenigstens, von welcher Ordnung der Fehler ist, den man dabei macht. Die PERSON'sche Zahl ist kaum richtig, da es sehr unwahrscheinlich ist, daß die spez. Wärme des Bleis mit der Temperatur fällt.

Die latente Schmelzwärme von 1 g Chlorblei beträgt nach EHRHARDT 20.9 Grammkalorien.

Mit Hilfe der hier angeführten Daten wurden die Größen C_r und C_s bei den Temperaturen 466—586° und daraus nach der Gleichung (III') aus der BERTHELOT-THOMSEN'schen Zahl die entsprechenden Bildungswärmen des Chlorbleis berechnet. Diese Bildungswärmen sind in der Tabelle III unter Q' verzeichnet. Um mit diesen die aus der Polarisierung berechneten Bildungswärmen vergleichen zu können, müssen die letzteren um den Betrag der äußeren Arbeit $\left(\frac{m.RT}{1000} \text{ Cal.}\right)$, welcher in der Tabelle III bei verschiedenen Temperaturen unter A verzeichnet ist, vermindert werden. Wie die Tabelle zeigt, stimmen die Werte Q und Q' bis auf einige Prozent überein. Die Abweichungen sind in der letzten Kolumne der Tabelle ausgedrückt in Prozent angegeben. Am besten ist die Übereinstimmung bei 466° (2.2%). Bei etwas höheren Temperaturen weichen diese beiden Werte stärker von einander ab. Da aber die spezifische Wärme des Chlorbleis über dem Schmelzpunkt kaum sich merklich ändert und die spezifische Wärme des Bleis über 500° größer angenommen werden muß, als 0.0409, so wäre die Übereinstimmung wahrscheinlich viel besser, wenn der richtige Wert für die letzte Konstante bei der Berechnung der Größe C_r benutzt würde.

Wie man sieht, sind die aus der Polarisierung berechneten Bildungswärmen Q größer als Q' , die aus der BERTHELOT-THOMSEN'schen Zahl berechnet sind. Das ist auch bei den galvanischen Kombinationen, die aus den Lösungen der Elektrolyte bestehen, bei gewöhnlicher Temperatur meistens der Fall,¹ wenn der Temperaturkoeffizient der elektromotorischen Kraft negativ ist.

Vergleichen wir die aus der Polarisierung berechneten Bildungswärmen (Q) des Chlorbleis bei 466°, also unter dem Schmelzpunkt (490°) desselben, und bei 506°, also über dem Schmelzpunkt, so finden wir, daß die erstere größer ist, als die letztere. Die Differenz 86.174 Cal. — 82.044 Cal. = 4.13 Cal. beträgt weniger, als der molekulare Schmelzwärme des Chlorbleis entspricht, die sich aus der oben angeführten und von EHRHARDT bestimmten latenten Schmelzwärme von 1 g Chlorblei zu 5.79 Cal. berechnen läßt. Wenn auch nicht

¹ Siehe die in der Einleitung citierten Arbeiten von STEFAN BUGARSZKY und H. JAHN.

quantitativ, so doch wenigstens qualitativ stimmen diese beiden Zahlen mit einander überein.

VI. Bromblei.

Der Schmelzpunkt des Brombleis liegt nach CARNELLEY bei 499° , nach EHRHARDT bei 490° . Nach meiner Erfahrung wird diese Substanz erst zwischen 460 — 470° fest, obwohl dieselbe manchmal bis zu 390° sich wie ein Brei verhält. Geschmolzen sieht Bromblei dunkelrot aus. Beim Abkühlen bis zum Schmelzpunkt wird es klar und dicht gelb und behält dieses Aussehen bis zu 390 — 400° . In diesem Temperaturintervall beginnt erst die Krystallisation, wobei die Substanz weiß wird. Ähnliches Verhalten weisen auch Chlorblei, Chlorsilber, Bromsilber, Jodsilber und Jodblei auf.

Bei der Elektrolyse des geschmolzenen Brombleis über 560° erhält man fast identische Werte für die Polarisation, wenn man die Polarisationszelle mit verschiedenen Stromdichten polarisiert. Unter 560° erscheinen die Polarisationswerte stark heruntergedrückt, wenn die Zelle mit relativ hohen Stromdichten und über 20—30 Sekunden polarisiert wird. Bemerkenswert ist ferner die außerordentlich große Kapazität dieser Polarisationszelle unter 650° ; schaltet man den Hauptstrom aus und verbindet die Zelle mit dem Galvanometer, so giebt es einen wirklich konstanten Ausschlag, der während 1—2 Minuten unverändert bleibt, so daß man denselben kommutieren kann. Ähnliche Kapazität weisen auch die Polarisationszellen mit Brom- und Jodsilber auf.

Um die Änderungen der freien Energie des geschmolzenen Brombleis zu ermitteln, wurden nur zwei Messungsreihen ausgeführt. Bei der Ausführung der ersten Messungsreihe im Schmelzofen (Fig. 3) wurde der Hauptstrom vor jeder Galvanometerablesung auf 1 Minute geschlossen, um die Zelle zu polarisieren. Die Stromstärke betrug dabei 2.0—2.5 Amp. Vor Beginn der Polarisationsmessungen wurde das Bromblei $\frac{1}{2}$ Stunde lang elektrolysiert, um die Bleielektrode zu erzeugen. Die zweite Messungsreihe wurde ebenso wie die erste ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, daß nach der Erzeugung der Bleielektrode die Zelle vor jeder Galvanometerablesung während 30 Sekunden und mit der Stromintensität, 1.5—2.0 Amp., polarisiert wurde.

Um zu zeigen, wie die beiden Messungsreihen mit einander stimmen, entnehme ich jeder derselben einige Zahlenwerte und stelle sie tabellarisch neben einander.

1. Messungsreihe			2. Messungsreihe		
t	ε (Volt)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$	t	ε (Volt)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$
306°	1.1264	0.000206*	310°	1.1383	0.000315*
389°	1.1093		389°	1.1134	
469°	1.0411	0.000852	474°	1.0499	0.000747
579°	0.9600	0.000737	575°	0.9767	0.000724
		0.000853			0.000941
699°	0.8576		711°	0.8487	

Wie man sieht, sind die Zahlenwerte der zweiten Messungsreihe bis zu 580° etwas gröfser, als diejenigen der ersten Messungsreihe. Wegen des relativ grofsen elektrochemischen Äquivalents des Broms sättigt sich die Schmelze in der Umgebung der Anode ziemlich rasch mit demselben und wenn man nicht mit kleinen Stromdichten und nicht kurze Zeit genug die Zelle polarisiert, so diffundiert das Brom zur Kathode hinüber und bewirkt eine Depolarisation derselben. Dadurch lassen sich wahrscheinlich die etwas kleineren Polarisationswerte erklären, die man in diesem Falle bei den Temperaturen unter 560—580° beobachtet, wenn man mit gröfseren Stromdichten und nicht kurze Zeit genug die Zelle polarisiert. Ein ähnliches Verhalten haben wir schon bei der Elektrolyse des geschmolzenen Bromzinks gesehen und wir werden es noch einmal bei der Elektrolyse des geschmolzenen Bromsilbers treffen.

Erstarrt vermag das Bromblei bis zu 300°, also 150° unter dem Schmelzpunkt, die Elektrizität zu leiten und die Zelle läfst sich noch polarisieren. Aber man erhält dabei sehr schwankende Polarisationswerte, da der Kontakt zwischen den Elektroden und dem festen Elektrolyten nicht vollkommen ist. Aus diesem Grunde halte ich die Polarisationswerte zwischen 300—400° für nicht zuverlässig.

Die Mittelwerte der Polarisation bei der Elektrolyse des Brombleis bei verschiedenen Temperaturen, die aus den zwei oben mitgeteilten Messungsreihen gebildet sind, sind in der Tabelle IV samt den daraus berechneten freien Bildungsenergien, gebundenen Energien und Bildungswärmen verzeichnet.

Die molekulare Bildungswärme des Brombleis ist von THOMSEN bei 18° C. zu 64.5 Cal. bestimmt worden.¹ Diese Zahl bezieht

¹ BERTHELOT (*Compt. rend.* [1878] 86, 628) hat die molekulare Bildungswärme des Brombleis zu 72.4 Cal. bestimmt, bezogen auf Brom im gasförmigen

sich auf Brom im flüssigen Zustande. Für die Umrechnung dieser Bildungswärme auf höhere Temperaturen werden für die Berechnung der in der Gleichung (III') vorkommenden Größen C_r und C_e folgende physikalischen Daten benutzt. Für die spez. Wärme des Broms wurde die von STRECKER zwischen 18—388° bestimmte Zahl 0.0553 benutzt. Für die hier in Frage kommende Berechnung bei den Temperaturen über 388° wurde die spez. Wärme des Broms als konstant angenommen.

Tabelle IV.

t	ε (Volt)	E (Cal.)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$	G (Cal.)	Q (Cal.)	A	Q' (Cal.)	Diff. %
310°	1.1317*	52.151	0.000350*					
320°	1.1282*	51.990	0.000273*					
346°	1.1211*	51.663	0.000225*					
389°	1.1114	51.216	0.000732	22.330	73.546	1.324	71.916	0.4
411°	1.0953	50.473	0.000721	22.726	73.199	1.368	71.918	0.1
430°	1.0816	49.842	0.000845	27.375	77.217	1.406	73.877	2.6
452°	1.0630	48.984	0.000886	29.600	78.584	1.450	71.829	7.0
474°	1.0435	48.087	0.000782	26.919	75.006	1.494	67.266	9.0
502°	1.0216	47.077	0.000792	28.285	75.362	1.550	67.205	9.0
540°	0.9915	45.690	0.000790	29.597	75.287	1.626	67.121	9.0
580°	0.9599	44.234	0.000828	32.547	76.781			
620°	0.9268	42.710	0.000890	36.624	79.334			
650°	0.9001	41.478	0.000913	38.833	80.311			
680°	0.8727	40.215	0.000975	42.817	83.032			
700°	0.8532	39.317	0.001120	50.218	89.535			
740°	0.8084*							

Die Verdampfungswärme von 1 g Brom wurde von ANDREWS bei 58° gleich 45.6 Grammkalorien, von BERTHELOT und OGIER bei 62°

Zustande. Ziehen wir die molekulare Verdampfungswärme des Broms, 7.4 Cal., davon ab, so kommen wir zu der Zahl 65.0 Cal., die sich auf Brom im flüssigen Zustande bezieht und von der THOMSEN'schen Zahl nicht sehr verschieden ist. Ich benutzte die THOMSEN'sche Zahl.

gleich 43.7 Grammkal. gefunden. Hier wurde der Mittelwert aus diesen beiden Zahlen 44.6 Grammkal. benutzt, woraus sich die molekulare Verdampfungswärme des Broms zu $44.6 \times 160 = 7.2$ Cal. berechnet.

Die spez. Wärme des Brombleis ist nach REGNAULT zwischen $16-100^\circ$ gleich 0.0533, nach EHRHARDT zwischen $190-430^\circ$ gleich 0.0532. Hier wurde die spez. Wärme des Brombleis zwischen $18-430^\circ$ und darüber hinaus als konstant und gleich 0.0532 angenommen.

Die latente Schmelzwärme von 1 g Bromblei beträgt nach EHRHARDT 12.34 Grammkal. Somit ist die molekulare Schmelzwärme des Brombleis gleich $12.3 \times 366 = 4.515$ Cal. Diese Gröfse wurde erst bei der Umrechnung der THOMSEN'schen Bildungswärme auf 474° berücksichtigt, da nach meiner Erfahrung das Bromblei schon zwischen $460-470^\circ$ flüssig wird.

Über die spez. Wärme und latente Schmelzwärme des Bleis war schon im vorigen Kapitel V die Rede.

In der 8. Kolumne der Tabelle IV unter Q' sind die molekularen Bildungswärmen des Brombleies bei verschiedenen Temperaturen angegeben, wie sie sich mit Hilfe der eben angeführten physikalischen Daten aus der THOMSEN'schen Zahl berechnen lassen. Unter A sind in dieser Tabelle die von der Atmosphäre geleisteten Arbeitsbeträge in Kalorien angegeben, die von den aus der Polarisierung berechneten Bildungswärmen Q abgezogen werden müssen, um diese mit den Werten Q' vergleichen zu können. In der letzten Kolumne der Tabelle IV sind die Differenzen zwischen den Werten Q und Q' , ausgedrückt in Prozenten, verzeichnet.

Die Tabelle IV zeigt, daß bei 389° und 411° die Werte $(Q-A)$ und Q' bis auf 0.1—0.4 % übereinstimmen. Bei 430° ist $(Q-A)$ um 2.6 % größer als Q' . Bei noch höheren Temperaturen werden die Abweichungen zwischen $Q-A$ und Q' größer und erreichen 9 %. Wie beim Chlorblei, so auch hier, sind die aus der Polarisierung und dem Temperaturkoeffizienten derselben berechneten Bildungswärmen größer, als diejenigen, die sich aus der Umrechnung der THOMSEN'schen Zahl auf höhere Temperaturen ergeben. Die schlechte Übereinstimmung über 430° läßt sich wohl dadurch erklären, daß bei diesen Temperaturen die richtigen Werte der für die Berechnung der Gröfsen C_r und C_e erforderlichen spez. Wärme fehlen.

Der Temperaturkoeffizient der Polarisierung bei der Elektrolyse des Brombleis unter 474° , also unter dem Schmelzpunkt des Brom-

bleis, beträgt 0.000886; über 474° , also über dem Schmelzpunkt, ist derselbe gleich 0.000782. Diese Änderung des Temperaturkoeffizienten entspricht den Forderungen der v. HELMHOLTZ'schen Theorie und ist durch die latente Schmelzwärme des Brombleis bedingt. Die entsprechende Änderung tritt auch in dem Werte der Bildungswärme vor. Bei 452° , also für das feste Bromblei beträgt die Bildungswärme Q 78.584 Cal.; bei 474° , also für das flüssige Bromblei beträgt dieselbe 75.006 Cal. Die Differenz ist 3.578 Cal. gleich, welche Zahl mit der oben angegebenen molekularen Schmelzwärme des Brombleies 4.515 Cal., wenn auch nicht quantitativ, so doch qualitativ übereinstimmt.

VII. Jodblei.

Das Jodblei schmilzt nach CARNELLEY zwischen $380-385^{\circ}$. Beim Schmelzen des mir zur Verfügung gestellten reinsten käuflichen Präparates beobachtete ich reichliche Entwicklung von Joddampf, wodurch die Schmelze dunkelviolettfärbt wurde. Beim Erstarren der Substanz verschwand dann wiederum das freie Jod und die Substanz sah wiederum gelb aus. Die Vermutung, daß das Jodblei sich schon beim Schmelzen zersetzt, war durch die Untersuchungen von EHRHARDT¹ ausgeschlossen, welcher die latente Schmelzwärme und die spez. Wärme dieser Substanz in der Nähe des Schmelzpunktes gemessen hat und welcher sicherlich die Dissoziation des Jodbleis nicht vermist hätte, wenn das der Fall wäre. Hingegen lag die Vermutung nahe, daß das von mir benutzte Präparat freies Jod oder vielleicht Bleitetrajodid enthielt, die beim Präparieren nicht sorgfältig genug entfernt worden waren. Aus diesem Grunde habe ich, dem Vorschlage des Herrn Prof. LORENZ folgend, ca. 100 g des Jodbleis umgeschmolzen, um das vermeintliche Bleitetrajodid zu zersetzen, und nach dem Erstarren der Substanz dieselbe im siedenden Wasser aufgelöst und umkrystallisiert. Auf diese Weise wurden ca. 50 g reines Jodblei dargestellt und der Elektrolyse unterworfen, um die dabei auftretenden Polarisationswerte bei verschiedenen Temperaturen zu ermitteln. Ich mußte mich aber mit der Ausführung nur einer einzigen Messungsreihe begnügen, da auch bei der Elektrolyse des umkrystallisierten Jodbleis Spuren von Joddampf im Kathodenraum sich zeigten, wodurch die störenden Depolarisationswirkungen verursacht wurden.

¹ Wied. Ann. (1885) 24, 215.

Die Resultate der Polarisationsmessungen bei der Elektrolyse des geschmolzenen Jodbleis und die daraus berechneten freien Bildungsenergien, gebundenen Energien und Bildungswärmen des Jodbleis sind in der Tabelle V verzeichnet. Aus den schon angeführten Gründen sind diese Zahlen nicht zuverlässig und dürfen nur als Annäherungswerte angesehen werden.

Tabelle V.

t	ε (Volt)	E (Cal.)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$	G (Cal.)	Q (Cal.)	A	Q' (Cal.)	Diff.
405°	0.6943	31.995		20.995	52.990	1.356	44.258	14.0%
430°	0.6775	31.220	0.000672	18.304	49.524	1.406	43.941	8.6 „
450°	0.6662	30.700	0.000565	21.890	52.590	1.446	43.707	15.6 „
480°	0.6465	29.792	0.000657	29.425	59.217	1.506	43.437	26.0 „
530°	0.6041	27.838	0.000848	28.493	56.331	1.606	42.693	22.0 „
550°	0.5887	27.128	0.000770	26.055	53.183	1.646	42.419	17.6 „
580°	0.5681	26.179	0.000687	26.061	52.240	1.706	42.039	16.0 „
610°	0.5482	25.262	0.000663	29.541	54.803			
660°	0.5119	23.590	0.000726	29.795	53.385			
700°	0.4842	22.313	0.000693	74.070	96.383			
748°	0.4049*	18.659	0.001652					

Die molekulare Bildungswärme des Jodbleis beträgt nach THOMSEN bei 18° (C.) 39.8 Cal., bezogen auf festes Jod. Um diese Zahl auf gasförmiges Jod zu reduzieren, müssen wir die molekulare Schmelz- und Verdampfungswärme des Jods berücksichtigen. Die latente Schmelzwärme von 1 g Jod beträgt nach FAVRE und SILBERMANN 11.71 g.-cal. Daraus berechnet sich die molekulare Schmelzwärme des Jods zu 2.963 Cal. Die latente Verdampfungswärme von 1 g Jod beträgt nach FAVRE und SILBERMANN bei der Verdampfungstemperatur (ca. 200°) 23.95 Grammkalorien. Daraus berechnet sich die molekulare Verdampfungswärme des Jods zu 6.059 Cal. Somit ist die molekulare Bildungswärme des Jodbleis, bezogen auf gasförmiges Jod, $39.8 + 2.963 + 6.059 = 48.8$ Cal. gleich.¹

Um diese Zahl auf höhere Temperaturen umzurechnen, wurden nun für die Berechnung der in der Gleichung (III') vorkommenden

¹ Nach BERTHELOT beträgt dieselbe etwas mehr, nämlich 50.4 Cal., bezogen auf gasförmiges Jod.

Größen C_p und C_v folgende physikalische Daten benutzt. Für die spez. Wärme des Jods zwischen $10-100^\circ$, also im flüssigen Zustande, wurde die Zahl 0.05412 genommen, die von REGNAULT herrührt. Zwischen $200-377^\circ$, also im gasförmigen Zustande, beträgt die spez. Wärme des Jods nach STRECKER 0.0336.

Die spez. Wärme des Jodbleis ist nach REGNAULT zwischen $14-100^\circ$ 0.04267 gleich; zwischen $160-315^\circ$ beträgt dieselbe nach EHRHARDT 0.04303 und über 375° 0.0645.

Die latente Schmelzwärme von 1 g Jodblei ist von EHRHARDT zu 11.5 Grammkalorien bestimmt worden. Daraus berechnet sich die molekulare Schmelzwärme des Jodbleis zu 5.278 Cal.

Die mit Hilfe dieser physikalischen Daten auf höhere Temperaturen berechnete THOMSEN'sche Bildungswärme ist in der Tabelle V unter Q' verzeichnet. Vergleichen wir diese mit denjenigen Bildungswärmen, die sich aus der Polarisierung bei der Elektrolyse des geschmolzenen Jodbleis berechnen lassen, so finden wir enorme Abweichungen, die 8.6—26% betragen, indem die aus der Polarisierung berechneten Bildungswärmen des Jodbleis Q , vermindert um den Betrag der äußeren Arbeit A , größer als diejenigen Q' erscheinen, die aus der Umrechnung der THOMSEN'schen Zahl auf höhere Temperaturen sich ergeben. Dieses erklärt sich einerseits dadurch, daß wegen der schon oben erwähnten Depolarisation durch den Joddampf und der dadurch bedingten raschen Erschöpfung der Polarisationszelle hier die ersten Ausschläge am Galvanometer benutzt wurden, um die Polarisierung zu ermitteln, was zu größeren Temperaturkoeffizienten führt, als der Wirklichkeit entspricht. Andererseits ist es schwierig, ein oxydfreies Jodblei darzustellen, so daß neben der Jodpolarisation vielleicht eine schwache Sauerstoffpolarisation einhergeht. Hierdurch würden sich die scheinbar zu großen Werte der Polarisierung und der Temperaturkoeffizienten erklären lassen, trotzdem daß in der Schmelze freies Jod vorhanden war.

VIII. Chlorsilber.

Das Chlorsilber schmilzt nach RODWELL bei 450° , nach CARNELLEY zwischen $448-454^\circ$. Geschmolzen sieht es dunkelrot aus. In der Nähe des Schmelzpunktes verschwindet der dunkle Ton und die Schmelze sieht klar und orangefarben aus. Unter dem Schmelzpunkt verhält sich das Chlorsilber wie ein Brei und erst bei 400° beginnt die Krystallisation.

Bei der Elektrolyse des geschmolzenen Chlorsilbers scheidet sich das metallische Silber fest aus und verbreitet sich dendritenartig von der Kathode bis zur Anode. Will man dabei die Polarisation messen, so darf man nicht zu lange elektrolysieren, sonst entsteht ein Kurzschluss zwischen den Elektroden. Das Chlorsilber, das der Elektrolyse einige Zeit unterworfen war, besitzt eine hornartige Konsistenz (Hornsilber), bedeutende Zähigkeit und ist von zahlreichen Silberdendriten durchwachsen. Zieht man aus dem noch flüssigen Chlorsilber die Kohlekathode heraus, so wird dabei das ganze Netz von Silberdendriten, dessen Maschen dicht mit Chlorsilber ausgefüllt sind, herausgeholt.

Um die Änderungen der freien Energie bei verschiedenen Temperaturen zu ermitteln, wurden folgende vier Messungsreihen ausgeführt.

Für die Ausführung der ersten Messungsreihe, die im Schmelzofen (Fig. 3) geschah, dienten ca. 100 g Chlorsilber. Als Anode wurde ein Kohlenstab, als Kathode ein versilberter Kupferstab benutzt. Vor jeder Galvanometerablesung wurde der Hauptstrom auf 1 Minute geschlossen, um die Zelle zu polarisieren.¹ Die dabei angewandte Stromstärke betrug 3.0—3.5 Amp. Um das Ausbreiten der Silberdendriten während des wiederholten Polarisierens der Zelle bis zur Anode möglichst zu verhindern, tauchten die beiden Elektroden nur 2—2½ cm tief in die Schmelze hinein. Die Kathode reichte also in diesem Falle nicht bis zum Boden der Zersetzungszelle, wie es bei allen früheren Polarisationsmessungen der Fall war. Diese Anordnung wurde bei allen geschmolzenen Silberhalogenverbindungen getroffen.

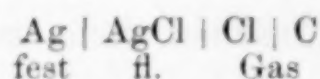
Die zweite Messungsreihe wurde genau so wie die erste ausgeführt, nur waren die beiden Elektroden aus Kohle.

Bei der Ausführung der dritten Messungsreihe wurde als Kathode ein Silberstab von 3.5 mm Durchmesser und 20 cm Länge benutzt,

¹ Bei der Ausführung dieser Polarisationsmessungen darf man nicht beliebig lange Zeit elektrolysieren, um nur eine Metallelektrode zu erzeugen, wie es bei allen früheren Halogenverbindungen notwendig war, da, wie schon erwähnt, das Silber sehr rasch anwächst und in der Zelle sich ausbreitet, wodurch leicht ein Kurzschluss der Zelle verursacht werden kann. Ist das Silbersalz geschmolzen, so geht man ohne weiteres zu den Polarisationsmessungen über, indem man vor jeder Galvanometerablesung die Zelle möglichst kurze Zeit polarisiert.

dessen Silbergehalt 99.8% betrug. Als Anode diente ein Kohlenstab. Vor jeder Galvanometerablesung wurde die Zelle während 20 bis 30 Sekunden polarisiert, wobei die Stromstärke 2—2.5 Amp. betrug.

Endlich wurde die elektromotorische Kraft der Kette



bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Als Kathode diente dabei der Silberstab. Die Chlorelektrode wurde wie gewöhnlich in der Weise hergestellt, daß elektrolytisch gewonnenes Chlor mittels einer Dochkohle in die Schmelze eingeleitet wurde.

Um zu zeigen, wie die einzelnen Messungsreihen mit einander stimmen, entnehme ich jeder derselben einige Zahlenwerte und stelle sie tabellarisch neben einander.

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung befriedigend, da die größten Abweichungen nicht über 2% hinausgehen. Da als Kathodenmaterial Kupfer, Kohle und Silber verwendet wurden, so darf man aus der Übereinstimmung der einzelnen Messungsreihen schließen, daß das Kathodenmaterial die Polarisationswerte nicht beeinflusst, wenn es nur keine Verbindungen mit dem elektrolytisch abgeschiedenen Metall bildet.

Unter dem Schmelzpunkt leitet das Chlorsilber noch, aber be-

1. Messungsreihe			2. Messungsreihe			3. Messungsreihe			4. Messungsreihe		
t	e (Volt)	$\frac{de}{dt}$	t	e (Volt)	$\frac{de}{dt}$	t	e (Volt)	$\frac{de}{dt}$	t	e (Volt)	$\frac{de}{dt}$
450°	0.9146	0.000418	452°	0.9173	0.000433	458°	0.9114	0.000214	460°	0.9076	0.000303
505°	0.8916	0.000248	504°	0.8948	0.000164	508°	0.9007	0.000275	514°	0.8912	0.000277
570°	0.8755	0.000317	574°	0.8833	0.000200	571°	0.8834	0.000364	584°	0.8718	0.000215
645°	0.8517	0.000280	634°	0.8713	0.000346	648°	0.8554	0.000551	644°	0.8589	0.000366
695°	0.8377	0.000515	684°	0.8540	0.000394	695°	0.8295	0.000602	697°	0.8395	0.000718
735°	0.8171		734°	0.8343		738°	0.8036		730°	0.8168	

deutend schlechter, als im flüssigen Zustande, und die Zelle läßt sich noch polarisieren, aber die Polarisationswerte fallen, anstatt zu steigen. Dies ist auf den schlechten Kontakt der Elektroden mit dem festen Elektrolyten zurückzuführen.

Die nächstfolgende Tabelle VI enthält die Mittelwerte der Polarisation bei der Elektrolyse des geschmolzenen Chlorsilbers, die sich aus den hier mitgetheilten vier Messungsreihen ergeben, samt den daraus berechneten freien Bildungsenergien (E), gebundenen Energien (G) und Bildungswärmen (Q).

Tabelle VI.

t	ε (Volt)	E (Cal.)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$	G (Cal.)	Q (Cal.)	A	Q' (Cal.)	Diff. (Cal.)
460°	0.9106	20.981	0.000390	6.587	27.568	0.733	28.246 — S	1.4
480°	0.9028	20.802	0.000315	5.465	26.267	0.753	28.209 — S	2.7
500°	0.8965	20.657	0.000270	4.809	25.466	0.773	28.172 — S	3.5
520°	0.8911	20.531	0.000275	5.025	25.556	0.793	28.135 — S	3.4
540°	0.8856	20.406	0.000205	3.840	24.246	0.813		
560°	0.8815	20.311	0.000240	4.606	24.917			
580°	0.8767	20.201	0.000290	5.700	25.901			
600°	0.8709	20.067	0.000275	5.532	25.599			
620°	0.8654	19.940	0.000270	5.555	25.495			
640°	0.8600	19.816	0.000310	6.521	26.337			
660°	0.8538	19.673	0.000375	8.061	27.734			
680°	0.8463	19.500	0.000490	10.760	30.260			
700°	0.8365	19.274	0.000535	11.994	31.268			
720°	0.8258	19.027	0.001040	23.795	42.822			
750°	0.7946*	18.309						

Die molekulare Bildungswärme des Chlorsilbers ist von THOMSEN und BERTHELOT bei 18° (C.) übereinstimmend zu 29.4 Cal. bestimmt worden. Um diese Zahl auf höhere Temperaturen umzurechnen, wurden folgende physikalische Daten benutzt.

Die spez. Wärme des Silbers nach LE VERRIER				Die spez. Wärme des Chlorsilbers nach EHRHARDT			
Zwischen	0—260°	. . .	0.0565	Zwischen	16—100°	. . .	0.09109
„	260—660°	. . .	0.0750	„	160—380°	. . .	0.09781

Die spez. Wärme des Chlorsilbers ist bei höheren Temperaturen als 380° nicht bekannt. Hier wurde dieselbe gleich 0.09871 gesetzt, in Wirklichkeit ist sie aber für das flüssige Chlorsilber zweifellos bedeutend gröfser. Ebenso ist die latente Schmelzwärme des Chlorsilbers nicht bekannt. Von der spez. Wärme des gasförmigen Chlors war schon früher die Rede.

Die Resultate der Umrechnung der THOMSEN-BERTHELOT'schen Bildungswärme des Chlorsilbers auf höhere Temperaturen sind in der Tabelle VI unter Q' verzeichnet. Vergleichen wir diese Bildungswärmen Q' mit denjenigen Q , die sich aus der Polarisation bei der Elektrolyse des geschmolzenen Chlorsilbers berechnen lassen und die zum Vergleich um den Betrag der äufseren Arbeit A (A hier gleich $\frac{RT}{2}$) vermindert werden müssen, so finden wir ganz bedeutende Abweichungen, die 1.4—3.5 Cal. betragen (siehe Tabelle VI). Berücksichtigt man aber, dafs die molekulare Schmelzwärme des Chlorsilbers S samt dem Fehler, der durch die Annahme der Konstanz der spez. Wärme des Chlorsilbers über 380° hinaus begangen ist, wenigstens 1.5 Cal. ausmachen, so darf man wohl schliessen, dafs die Übereinstimmung zwischen den Werten Q und Q' bis auf einige Prozent erreicht ist. Ausserdem müfste man berücksichtigen, dafs das feste Chlorsilber,¹ wie auch die anderen Halogenverbindungen des Silbers, in verschiedenen Modifikationen existieren. Die BERTHELOT-THOMSEN'sche Bildungswärme bezieht sich wahrscheinlich auf krystallinisches Chlorsilber und wird daher wohl etwas kleiner bezogen auf amorphes oder hornartiges Chlorsilber.

IX. Bromsilber.

Die Ermittlung der Änderungen der freien Energie des geschmolzenen Bromsilbers geschah in der üblichen Weise. Es wurde die bei der Elektrolyse des geschmolzenen Bromsilbers auftretende Polarisation in zwei Versuchen verfolgt, die mit einem und demselben Zersetzungsrohr im Schmelzofen ausgeführt wurden. Als Kathode diente in beiden Fällen der Silberstab, als Anode ein Kohlenstab. Im ersten Falle wurde die Zelle vor jeder Galvanometerablesung während 1 Min., im zweiten während 30 Sek. polarisiert. Die

¹ STAS, *Compt. rend.* **73**, 998, und *Ann. Chem. Phys.* [5] **3**, 289.

dabei angewandte Stromstärke betrug in beiden Fällen 1.5—2.0 Amp. Einige Zahlenwerte sind jeder von den beiden auf diese Weise erhaltenen Messungsreihen entnommen und in der nächsten Tabelle neben einander gestellt.

Wie die Tabelle zeigt, ist die Übereinstimmung zwischen den beiden Messungsreihen bis zu 700° befriedigend. Über 700° kommen schon bedeutende Abweichungen vor, was auch bei den früheren Substanzen immer beobachtet wurde.

1. Messungsreihe			2. Messungsreihe		
t	ε (Volt)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$	t	ε (Volt)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$
430°	0.8195	0.000435	430°	0.8222	0.000600
470°	0.8021	0.000472	470°	0.7982	0.000400
523°	0.7771	0.000444	524°	0.7766	0.000456
580°	0.7518	0.000514	572°	0.7547	0.000412
630°	0.7261	0.000766	629°	0.7312	0.001179
700°	0.6725		714°	0.6310	

Das Bromsilber schmilzt nach CARNELLEY zwischen 422—432°. Es leitet die Elektrizität bis zu 300° hinunter ziemlich gut, unter 300° scheint es nicht mehr zu leiten. Die Zelle läßt sich auch bis zu dieser Temperatur polarisieren, aber man erhält dabei keine regelmäßigen Werte für die Polarisierung, da es schwierig ist, einen guten Kontakt zwischen dem festen Elektrolyten und den Elektroden herzustellen.

In der nächstfolgenden Tabelle VII sind die Mittelwerte der Polarisierung bei der Elektrolyse des geschmolzenen Bromsilbers, die sich aus den hier mitgeteilten zwei Messungsreihen berechnen lassen, enthalten. Ebenda sind die aus der Polarisierung berechneten freien Bildungsenergien, gebundenen Energien und Bildungswärmen des Bromsilbers bei verschiedenen Temperaturen verzeichnet.

Tabelle VII.

t	ε (Volt)	E (Cal.)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$	G (Cal.)	Q (Cal.)	A	Q' (Cal.)	Diff. (Cal.)
440°	0.8129	18.730	0.000440	7.228	25.958	0.713	25.201	+0.044
460°	0.8041	18.527	0.000400	6.756	25.283	0.733	25.173	-0.623
480°	0.7961	18.343	0.000420	7.287	25.630	0.753	25.145	-0.857
500°	0.7877	18.149	0.000460	8.193	26.342	0.773	25.117	+0.452
520°	0.7785	17.937	0.000420	7.674	25.611	0.793	25.089	-0.271
540°	0.7701	17.744	0.000475	8.898	26.642	0.813	25.061	+0.768
560°	0.7606	17.525	0.000440	8.445	25.970	0.833	25.033	+0.104
580°	0.7518	17.322	0.000430	8.451	25.773	0.853	25.005	-0.085
600°	0.7432	17.124	0.000490	9.856	26.980	0.873	24.977	+1.130
620°	0.7334	16.898	0.000565	11.625	28.523			
640°	0.7221	16.638	0.000635	13.358	29.996			
660°	0.7094	16.345	0.000665	14.296	30.641			
680°	0.6961	16.039	0.001235	27.118	43.157			
700°	0.6714*	15.470	0.005977					
730°	0.4921*	11.338						

Die molekulare Bildungswärme des Bromsilbers beträgt nach THOMSEN bei 18° C. 22.7 Cal., bezogen auf flüssiges Brom. Beziehen wir dieselbe auf gasförmiges Brom, so kommen wir zu der Zahl 22.7 + 3.6 (Verdampfungswärme von 1 g Atom Brom) = 26.3 Cal., welche von der BERTHELOT'schen Zahl (26.7 Cal.) nicht sehr verschieden ist.

Die für die Umrechnung der THOMSEN'schen Bildungswärme auf höhere Temperaturen erforderlichen spez. Wärmen des Silbers und des Broms sind schon früher mitgeteilt. Die spez. Wärme des Bromsilbers ist von REGNAULT zwischen 16—100° zu 0.07391 bestimmt worden. Bei höheren Temperaturen ist dieselbe nicht bekannt. Ebenso ist die latente Schmelzwärme des Bromsilbers nicht bekannt. Bei der hier in Frage kommenden Umrechnung wurde die latente Schmelzwärme des Bromsilbers vernachlässigt und die spez. Wärme desselben zwischen 100—600° gleich 0.07391 gesetzt.

Die auf höhere Temperaturen umgerechneten Bildungswärmen sind in der Tabelle VII unter Q' angegeben. Der Vergleich dieser

mit denjenigen Bildungswärmen Q , die sich aus der Polarisation berechnen lassen, weist von 440—600° eine überraschende Übereinstimmung auf. Die Differenzen $(Q-A)-Q'$, die in der letzten Kolumne der Tabelle in Bruchteilen von 1 Cal. verzeichnet sind, erscheinen sehr klein, indem $(Q-A)$ bald gröfser, bald kleiner ist, als Q' . Wenn die Polarisationswerte bei der Elektrolyse des geschmolzenen Bromsilbers richtig bestimmt sind, so muß man aus der guten Übereinstimmung zwischen $(Q-A)$ und Q' schließen, daß die Bildungswärme des Bromsilbers von der Temperatur fast unabhängig ist, sonst müßte eine bedeutende Abweichung stattfinden, bedingt durch den Fehler, der durch die Vernachlässigung der latenten Schmelzwärme des Bromsilbers und die Annahme der Konstanz der spez. Wärme desselben bei der hier in Frage kommenden Umänderung begangen ist. Die aus der Polarisation berechnete Bildungswärme Q ist auch in dem Temperaturintervall 440—600° beinahe konstant, was dadurch bedingt ist, daß der Temperaturkoeffizient der Polarisation $\left(\frac{d\epsilon}{dt}\right)$ im erwähnten Temperaturintervall um einen konstanten Wert schwankt. Nimmt man für den Temperaturkoeffizienten in dem Temperaturintervall 440—600° den Mittelwert und berechnet man mit diesem die Bildungswärmen Q bei betreffenden Temperaturen, so erscheint die Bildungswärme absolut konstant.

X. Jodsilber.

Das Jodsilber schmilzt nach CARNELLEY zwischen 527—530°, nach meiner Erfahrung in der Gegend von 550°. Erstarrt leitet es die Elektrizität bis zu 300°. Bei noch tieferen Temperaturen scheint die Leitfähigkeit sehr klein zu sein.

Um die Polarisation, die bei der Elektrolyse des geschmolzenen und festen Jodsilbers¹ auftritt, zu ermitteln, wurde nur eine einzige Messungsreihe in üblicher Weise ausgeführt. Als Kathode diente dabei ein Silberstab, als Anode ein Kohlenstab. Vor jeder Galvanometerablesung wurde der Hauptstrom auf 30—40 Sekunden geschlossen, um die Zelle zu polarisieren. Die Stromstärke betrug dabei 1.5—2.0 Amp. Die Polarisationsmessung wurde bis zu 320° hinunter verfolgt. Obwohl unter 550° der Elektrolyt schon fest war, polarisierte sich die Zelle und die Polarisationswerte ließen

¹ Der Zerfall des Jodsilbers in seine Bestandteile ließ sich beim Erhitzen nicht bemerken.

sich sehr gut bestimmen, im Gegensatz zu den anderen Polarisationszellen mit festen Elektrolyten.

Die auf diese Weise gewonnenen Polarisationswerte samt den daraus berechneten freien Bildungsenergien, gebundenen Energien und Bildungswärmen des Jodsilbers sind in der nächstfolgenden Tabelle VIII angegeben.

Tabelle VIII.

t	ε (Volt)	E (Cal.)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$	G (Cal.)	Q (Cal.)	A	Q' (Cal.)	Diff. (Cal.)
320°	0.6189	14.260		6.148	20.408	0.593	17.954	+1.8
350°	0.6054	13.949	0.000450	6.603	20.552	0.623	17.919	+2.0
380°	0.5916	13.631	0.000460	6.605	20.236	0.653	17.884	+1.7
410°	0.5785	13.329	0.000439	5.193	18.522	0.683	17.849	+0.0
430°	0.5719	13.177	0.000330	4.584	17.761	0.703	17.830	-0.8
460°	0.5634	12.981	0.000283	5.067	18.048	0.733	17.791	-0.5
500°	0.5514	12.705	0.000300	4.849	17.554	0.773	17.744	-0.9
530°	0.5436	12.525	0.000260	4.256	16.781	0.803	17.709	-1.7
550°	0.5390	12.419	0.000230	4.741	17.160	0.823	17.686	-1.3
580°	0.5315	12.246	0.000250	3.341	15.587	0.853	17.651	-2.9
620°	0.5247	12.089	0.000170	3.848	15.937			
650°	0.5191	11.961	0.000187	4.041	16.002			
680°	0.5134	11.829	0.000190	4.392	16.221			
710°	0.5074	11.691	0.000200	9.513	21.204			
740°	0.4948	11.401	0.000420					

Die molekulare Bildungswärme des Jodsilbers beträgt nach THOMSEN bei 18° C. 13.8 Cal., bezogen auf festes Jod. Auf gasförmiges Jod umgerechnet ist dieselbe 18.3 Cal. BERTHELOT¹ hat die molekulare Bildungswärme des Jodsilbers zu 19.2 Cal. bestimmt, bezogen auf gasförmiges Jod. Übrigens schwankt dieselbe in weiten Grenzen für verschiedene allotrope Modifikationen des festen Jodsilbers.² Zum Vergleich mit den aus der Polarisation berechneten Bildungswärmen des Jodsilbers wurde hier die THOMSEN'sche Zahl

¹ *Compt. rend.* (1878) **86**, 628.

² Siehe auch BERTHELOT, *Ann. Chem.* [5] **29**, 241.

verwendet. Um diese auf höhere Temperaturen umzurechnen, wurde für die spezifische Wärme des Jodsilbers zwischen 16—136° die Zahl 0.05729, zwischen 136—264° die Zahl 0.0577 verwendet, welche beide von BELLATI und ROMANESE herrühren. Bei noch höheren Temperaturen ist die spez. Wärme des Jodsilbers nicht bekannt. Die latente Schmelzwärme des Jodsilbers ist auch bis jetzt noch nicht bestimmt worden. Die spez. Wärmen des Silbers und des Jodes sind schon früher mitgeteilt.

Die von THOMSEN bestimmte Bildungswärme des Jodsilbers, umgerechnet auf höhere Temperaturen (auf 320—580°), ist in der Tabelle VIII unter Q' verzeichnet. Aus dem Vergleich der Bildungswärmen des Jodsilbers Q , welche sich aus der Polarisation und dem Temperaturkoeffizienten derselben berechnen lassen, vermindert um den Betrag der äusseren Arbeit A , mit den Bildungswärmen Q' ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung. Von 380—320° hinunter sind die Werte $(Q-A)$ um 1.7—2.0 Cal. gröfser, als die Werte Q' . Wahrscheinlich stellt die Differenz 1.7—2.0 Cal. die Wärmetönung dar, die mit irgend welcher allotropen Umwandlung¹ des Jodsilbers im obigen Temperaturintervall verbunden ist und die bei der Umrechnung der THOMSEN'schen Bildungswärme auf höhere Temperaturen nicht berücksichtigt werden konnte. Wenn jede Aggregatzustandsänderung, sei es der Elektrode, sei es des Elektrolyten, in der Änderung des Temperaturkoeffizienten $\left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right)$ sich bemerkbar machen mufs, so mufs es auch jede allotrope Zustandsänderung. Dadurch liefse sich die Steigerung des Temperaturkoeffizienten $\left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right)$ in dem Temperaturintervalle 410—480° (siehe Tabelle VIII) wohl erklären. Von 380—500° hinauf ist die Übereinstimmung zwischen den Werten $(Q-A)$ und Q' am besten. Der Unterschied beträgt in diesem Temperaturintervalle 0.0—0.9 Cal. Von 500—580° hinauf sind die Werte $(Q-A)$ um 1.7—2.9 Cal. kleiner, als die Werte Q' . Dies erklärt sich gewifs hauptsächlich dadurch, dafs bei der Umrechnung der THOMSEN'schen Bildungswärme auf diese Temperaturen die latente Schmelzwärme des Jodsilbers nicht berücksichtigt werden konnte. Dann aber beträgt wahrscheinlich die spez. Wärme des Jodsilbers über 500° hinaus mehr als 0.0577.

¹ Über die allotropen Zustände des Jodsilbers und seine Umwandlungstemperaturen siehe OSTWALD's *Allg. Chemie* (2. Aufl.) 2, 424 (II. Teil).

Bei 550° , also beim Schmelzpunkt des Jodsilbers, berechnet sich die molekulare Bildungswärme desselben Q zu 17.160 Cal., bei 580° , also über dem Schmelzpunkt, zu 15.587. Die Differenz 1.573 Cal. sollte annäherungsweise der molekularen Schmelzwärme des Jodsilbers entsprechen.

XI. Messung von Ketten des Daniell-Typus und Diskussion der erhaltenen Resultate.

Tragen wir die Temperaturen als Abscissen und die entsprechenden Polarisationswerte als Ordinaten ein, so erhalten wir 8 Kurven, die den Verlauf der Änderungen der freien Energie der entsprechenden chemischen Systeme mit der Temperatur darstellen. Diese 8 Kurven sind in Fig. 5 verzeichnet. Alle diese Kurven verlaufen bis zu $600-700^{\circ}$ fast geradlinig, der Formel $\varepsilon = \frac{Q}{nF} + T \frac{d\varepsilon}{dT}$ entsprechend ($\frac{d\varepsilon}{dT} = \text{konst.}$). Mit steigender Temperatur (über $600-700^{\circ}$ hinaus) krümmen sie sich gegen die Abscissenaxe ($\frac{d\varepsilon}{dT} = f(T)$) und desto stärker, je näher man dem Siedepunkt der entsprechenden Substanz kommt. Am stärksten gekrümmt erscheinen die Kurven des Chlorzinks, welches zwischen $730-732^{\circ}$ siedet, und des Bromzinks, dessen Siedepunkt zwischen $670-680^{\circ}$ liegt. Bis über 700° verlaufen fast geradlinig die Kurven der Halogenverbindungen des Bleis und des Silbers, welche einen bedeutend höheren Siedepunkt besitzen, als die Halogenverbindungen des Zinks.

Angenommen, daß der Verlauf dieser Kurven in der Nähe von 700° und darüber hinaus den tatsächlichen Verlauf der Polarisation bei diesen Temperaturen darstellt, könnte man schließen, daß der Nullpunkt der Polarisation etwas über dem Siedepunkt der hier untersuchten Substanzen liegt. Es ist aber nicht möglich, die Temperatur zu berechnen, bei der dieser wichtige Punkt liegt, da aus den hier mitgeteilten Beobachtungen keine regelmäßige Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten $\frac{d\varepsilon}{dT}$ von der Temperatur in der Nähe von 700° und darüber hinaus folgt.

Aus der Figur 5 sieht man, daß die Kurve II in der Gegend von 520° die Kurve III schneidet. Bei dieser Temperatur ist also die Polarisation des Bromzinks gleich derjenigen des Chlorbleis. Aus der Tabelle II finden wir durch Interpolation für die erstere

den Wert 1.228 Volt, für die zweite folgt aus der Tabelle III der Wert 1.229 Volt. Unter 520° ist die Polarisation des Bromzinks größer, als diejenige des Chlorbleis, über 520° ist sie kleiner. Ebenso schneiden sich die Kurven IV (PbBr_2) und VI (AgCl) und V (PbJ_2) und VIII (AgJ).

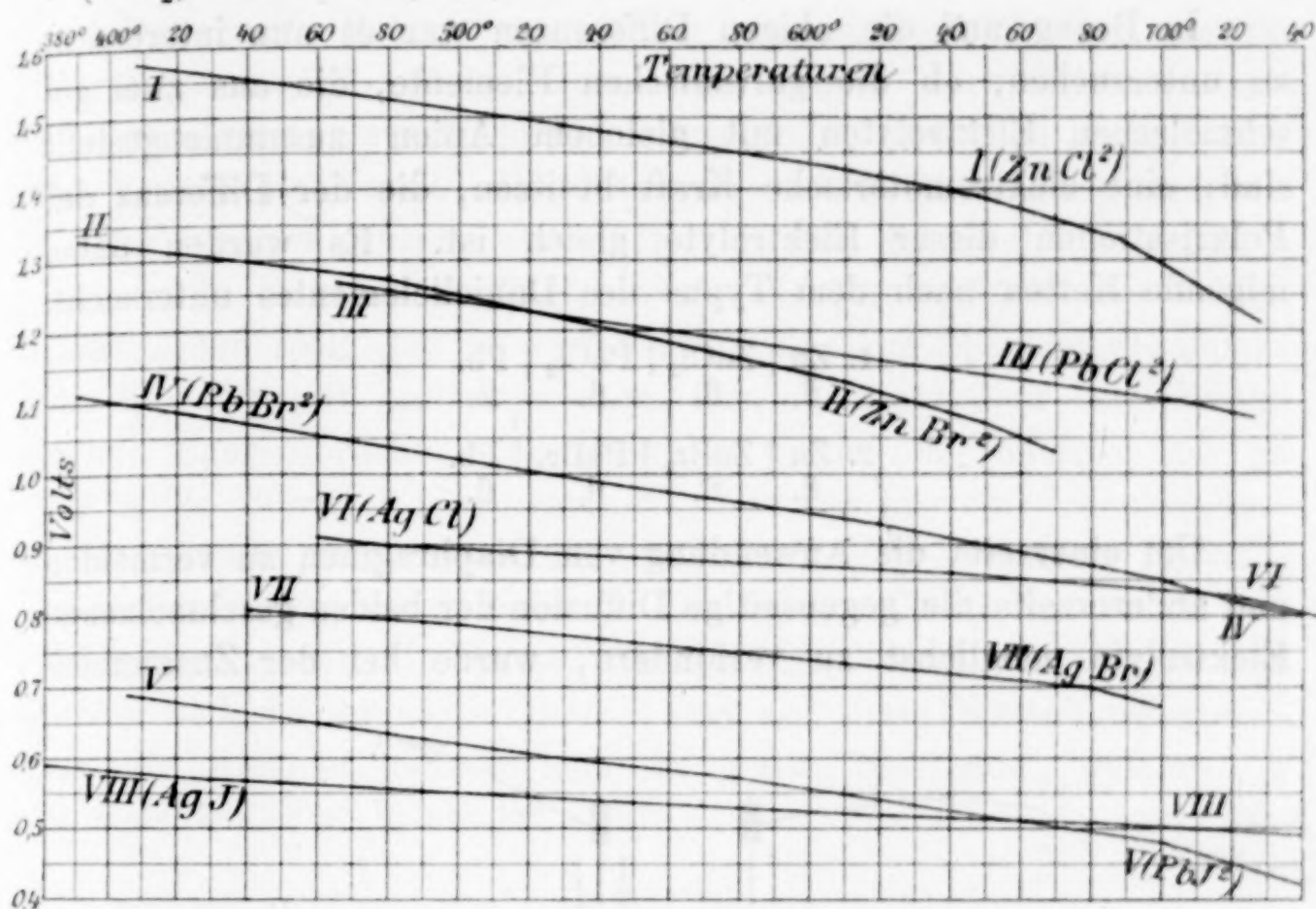


Fig. 5.

Vergleichen wir die Ordinatenabstände zwischen den Kurven I (ZnCl_2) und III (PbCl_2) einerseits und zwischen den Kurven II (ZnBr_2) und IV (PbBr_2) andererseits, so finden wir, daß diese sehr wenig von einander verschieden sind. Die ersteren betragen 0.25—0.26 Volt, die letzteren 0.21—0.23 Volt. Daraus folgt, daß die Änderung der freien Energie, bedingt durch die Substitution zweier elektropositiver Elemente durch einander, beinahe unabhängig davon ist, mit welchem elektronegativen Element diese verbunden sind. Dasselbe gilt auch in Bezug auf die Änderung der freien Energie, bedingt durch die Substitution zweier elektronegativer Elemente durch einander. Denn die Ordinatenabstände zwischen den Kurven I (ZnCl_2) und II (ZnBr_2) betragen 0.25—0.28 Volt, zwischen den Kurven III (PbCl_2) und IV (PbBr_2) 0.22—0.23 Volt, zwischen den Kurven VI (AgCl) und VII (AgBr) 0.11—0.13 Volt, zwischen den Kurven IV (PbBr_2) und V (PbJ_2) 0.40—0.38 Volt und endlich zwischen den Kurven VII (AgBr) und VIII (AgJ) 0.24—0.22 Volt.

In dieser Hinsicht besteht also auch eine Analogie zwischen der Wärmetönung und der Änderung der freien Energie, da die Konstanz der Substitutionswärmen zweier elektropositiver oder elektronegativer Elemente durch einander eine schon alt bekannte Tatsache der Thermochemie bildet.

In Bezug auf die obigen Differenzen war es nun interessant zu untersuchen, ob die galvanischen Elemente, die aus zwei geschmolzenen Elektrolyten mit gleichem Anion zusammengestellt sind, eine elektromotorische Kraft besitzen, die der Differenz der Polarisationen dieser Elektrolyte gleich ist. Es wurden dabei folgende Ketten nach dem Typus des Daniellelementes untersucht.

1. $\text{Zn} \mid \text{ZnCl}_2 \mid \text{PbCl}_2 \mid \text{Pb}$
fl. fl. fl. fl.
2. $\text{Zn} \mid \text{ZnBr}_2 \mid \text{PbBr}_2 \mid \text{Pb}$
fl. fl. fl. fl.

Um einerseits die Anwendung von Diaphragmen zu vermeiden und andererseits die gegenseitige Diffusion der beiden geschmolzenen Elektrolyte möglichst zu verhindern, wurde bei der Zusammen-

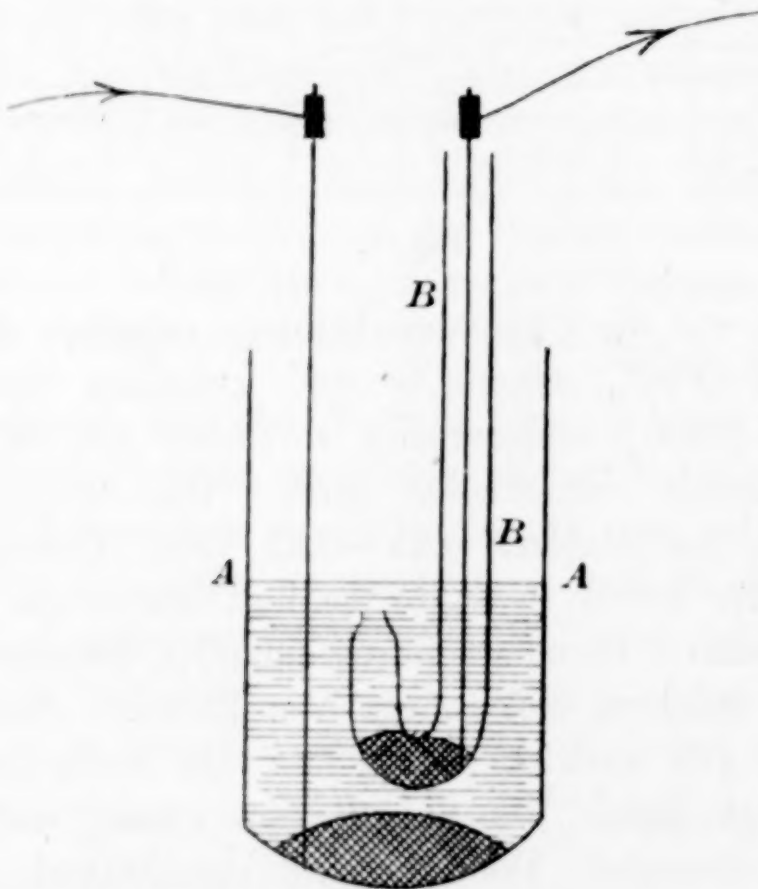


Fig. 6.

stellung dieser Ketten nach dem Vorschlage des Herrn Prof. LORENZ eine Anordnung getroffen, die derjenigen ähnlich ist, die von LASH MILLER in der schon in der Einleitung zitierten Arbeit verwendet

wurde. Es wurden nämlich ein relativ breites cylindrisches Rohr und ein bedeutend engeres, an einem Ende U-förmig gebogenes Rohr — beide aus schwer schmelzbarem Glase — benutzt. Fig. 6 zeigt diese Anordnung.

Das breite Rohr *A* war 26 cm lang und von 2.6 cm innerem Durchmesser. In dieses Rohr kam immer der Elektrolyt mit kleinerem spez. Gewicht hinein. Am Boden desselben befand sich das betreffende Metall. Die Röhre *B* war ca. 35 cm lang und von 0.8 cm innerem Durchmesser. Der kürzere Schenkel dieser Röhre war am Ende etwas verjüngt, um die Berührungsfläche der beiden Elektrolyten möglichst zu vermindern. In diese Röhre wurde immer der Elektrolyt mit größerem spez. Gewicht samt dem betreffenden Metall hineingebracht. Die Röhre *B* wurde nun jedesmal nur so tief in die Röhre *A* hineingetaucht, daß der kürzere Schenkel derselben gerade unter einer dünnen Schicht des leichteren Elektrolyten der Röhre *A* sich befand. Die beiden Elektroden waren aus Kohle und tauchten in die betreffenden Metallreguli. Das Pyrometer befand sich im breiteren Rohr. Das auf diese Weise zusammengestellte Element befand sich in einem Sandbade, welches im Schmelzofen (Fig. 3) erhitzt wurde.

Die Messungen solcher Elemente gestalten sich, wie oben beschrieben. Der Ausschlag am Galvanometer war konstant und konnte kommutiert werden. Aus diesem Grunde darf man die Meßresultate wenigstens bis zu 0.01 Volt für genau halten. Die elektromotorischen Kräfte der beiden oben erwähnten Elemente sind neben den entsprechenden Differenzen der Polarisation in den zwei unten folgenden Tabellen angegeben. Das Chlor- und Bromzink befanden sich im breiten Rohr *A* und wurden selbstverständlich elektrolytisch entwässert, ehe sie für die Zusammenstellung der entsprechenden Ketten verwendet wurden.

(Siehe die Tabellen auf folgender Seite.)

In diesen Tabellen sind in der zweiten Kolumne die beobachteten elektromotorischen Kräfte, in der dritten die entsprechenden Polarisationsdifferenzen, die durch Interpolation aus den Tabellen I und III bzw. II und IV gebildet sind, angeführt. Die Temperaturen sind in der ersten Kolumne unter *t* verzeichnet.

Kette 1: Zn ZnCl ₂ PbCl ₂ Pb			Kette 2: Zn ZnBr ₂ PbBr ₂ Pb		
<i>t</i>	ε (Volt) beobachtet	ε (Volt) berechnet	<i>t</i>	ε (Volt) beobachtet	ε (Volt) berechnet
367°	0.2383	—			
378°	0.2353	—			
428°	0.2353	—	434°	0.2286	+0.2276
448°	0.2465	—	450°	0.2282	+0.2285
468°	0.2443	0.2599	483°	0.2127	+0.2273
488°	0.2547	0.2611	508°	0.2083	+0.2231
508°	0.2667	0.2625	553°	0.2038	+0.2114
529°	0.2649	0.2631	593°	0.1961	+0.1675
553°	0.2600	0.2668	632°	0.1861	+0.0778*
581°	0.2622	0.2675	663°	0.1640	−0.0087*
618°	0.2465	0.2598	673°	0.1418	−0.0291*
643°	0.2562	0.2472	678°	0.0501*	—
668°	0.2521	0.2334	681°	0.0383*	—
688°	0.2443	0.2137			

Die erste Tabelle zeigt eine ganz gute Übereinstimmung zwischen der gemessenen elektromotorischen Kraft der Kette: Zn | ZnCl₂ | PbCl₂ | Pb und der Differenz der entsprechenden Polarisationen. Wie man sieht, ist die elektromotorische Kraft dieser Kette beinahe von der Temperatur unabhängig. In einer thermodynamischen Untersuchung der Polarisationserscheinungen hat JAHN¹ darauf hingewiesen, daß bei Schwermetallsalzen starker Sauerstoffsäuren die anodische Polarisation von der Zusammensetzung des Anions unabhängig sein muß. Subtrahiert man die Polarisation der Schwermetallsalze derselben Säure von einander, so heben sich die anodischen Sauerstoffpolarisationen heraus und man erhält die Differenz der kathodischen Polarisationen, d. h. die elektromotorische Kraft der aus den betreffenden Metallen und Lösungen gebildeten Elemente. Die Differenz der Polarisationen zweier dasselbe Anion

¹ Zeitschr. phys. Chem. (1895) 16, 45.

enthaltenden geschmolzenen Salze ist, wie man sieht, ebenfalls gleich der elektromotorischen Kraft der aus diesen und den betreffenden Metallen zusammengestellten Kette. Die anodischen Chlorpolarisationen heben sich also bei geschmolzenem Chlorzink und Chlорblei thatsächlich heraus.

Aus der zweiten Tabelle folgt, daß die Übereinstimmung zwischen der elektromotorischen Kraft der Kette: $\text{Zn} \mid \text{ZnBr}_2 \mid \text{PbBr}_2 \mid \text{Pb}$ und der Differenz der entsprechenden Polarisationen nur zwischen $434\text{—}593^\circ$ befriedigend ist. Über 593° hinaus kommen schon ganz enorme Abweichungen vor, welche wahrscheinlich darauf zurückzuführen sind, daß die bei der Elektrolyse des geschmolzenen Bromzinks zwischen $590\text{—}670^\circ$ auftretende Polarisation zu niedrig gefunden ist. Die elektromotorische Kraft der Kette $\text{Zn} \mid \text{ZnBr}_2 \mid \text{PbBr}_2 \mid \text{Pb}$ fällt mit steigender Temperatur immer stärker und stärker ab. Bei 681° beträgt sie nur noch 0.038 Volt, welcher Wert übrigens etwas zweifelhaft erscheint, da bei 681° eine heftige Verdampfung des Bromzinks stattfand, wodurch die Messungen stark beeinträchtigt wurden. Dieser Umstand verhinderte auch, den Nullpunkt der elektromotorischen Kraft dieser Kette, also den Gleichgewichtszustand der betreffenden Reaktion zu erreichen.

Die Werte der elektromot. Kraft der Kette: $\text{Zn} \mid \text{ZnBr}_2 \mid \text{PbBr}_2 \mid \text{Pb}$ kann man nach dem Verfahren von JAHN¹ dazu benutzen, um die richtigeren Werte der Polarisation bei der Elektrolyse des geschmolzenen Bromzinks zwischen $590\text{—}670^\circ$ zu erhalten. Angenommen, daß die Polarisation des Brombleis im obigen Temperaturintervalle bis auf 0.02—0.03 Volt genau gemessen ist, welche Annahme erstens aus der befriedigenden Übereinstimmung der Messungen mit der v. HELMHOLTZ'schen Formel, zweitens aus dem ganzen Gange der Messungen berechtigt erscheint, braucht man nur zu den Polarisationen des Brombleis zwischen $590\text{—}670^\circ$ die in diesem Temperaturintervall beobachteten Werte der elektromotorischen Kraft der Kette: $\text{Zn} \mid \text{ZnBr}_2 \mid \text{PbBr}_2 \mid \text{Pb}$ zu addieren, um bis auf einige Hunderstel Volt richtige Werte der Polarisation des Bromzinks zu erhalten. Die auf diese Weise erhaltenen Polarisationenwerte sind samt den entsprechenden Temperaturkoeffizienten in der folgenden Tabelle angegeben.

¹ Zeitschr. phys. Chem. (1898) 26, 385.

t	ε (Volt)	$\frac{d\varepsilon}{dt}$
580°	1.1585	0.001057
610°	1.1268	0.001140
630°	1.1040	0.001530
650°	1.0734	0.002155
670°	1.0303	

Diese Werte für Polarisation des Bromzinks und den Temperaturkoeffizienten derselben sind anstatt derjenigen zu verwenden, die in der Tabelle II mit Sternchen (*) versehen sind. Mit Hilfe dieser Werte ist auch der zwischen 580—670° liegende Teil der Kurve II (ZnBr_2) aufgezeichnet. Da die Werte der elektromotorischen Kraft der Kette: $\text{Zn} | \text{ZnBr}_2 | \text{PbBr}_2 | \text{Pb}$ zwischen 430—590° ungefähr mit den entsprechenden Polarisationsdifferenzen stimmen, so darf man wohl daraus schließen, daß die Polarisation des Bromzinks in diesem Temperaturintervall richtig gemessen ist.¹

Zum Schluß dieser Abhandlung seien noch die Temperaturkoeffizienten und die Wärmetönungen besprochen. Beim Vergleich der Temperaturkoeffizienten der hier untersuchten Halogenverbindungen stellt es sich heraus, daß diese für alle gleichwertigen Verbindungen sehr wenig von einander verschieden sind. Dabei erscheinen die Temperaturkoeffizienten der Bromide etwas größer, als diejenigen der Chloride. Am kleinsten sind die Temperaturkoeffizienten der Jodide. Außerdem erscheinen die Temperaturkoeffizienten der zweiwertigen Verbindungen beinahe doppelt so groß, wie die Temperaturkoeffizienten der einwertigen Verbindungen. Dies soll die folgende Tabelle, in der die Temperaturkoeffizienten neben einander angeführt sind, versinnlichen.

Diese Tabelle zeigt, daß die Temperaturkoeffizienten des Chlorzinks und des Chlorbleis zwischen 400—580° beinahe identisch sind. Über 580° wächst der Temperaturkoeffizient des Chlorzinks mit steigender Temperatur bedeutend rascher an, als der Temperaturkoeffizient des Chlorbleis.

¹ Aus demselben Grunde dürfen die Polarisationswerte des Chlorzinks zwischen 628—688° als richtig angenommen werden, obwohl diese in der Tabelle I mit Sternchen versehen sind.

Die Temperaturkoeffizienten der Jodide		Die Temperaturkoeffizienten der Bromide			Die Temperaturkoeffizienten der Chloride		
PbJ ₂	AgJ	ZnBr ₂	PbBr ₂	AgBr	ZnCl ₂	PbCl ₂	AgCl
0.00067 (406°)	0.00044 (380°)	0.00061 (390°)	0.00073 (390°)		0.00074 (408°)		
0.00056 (430°)	0.00033 (410°)	0.00067 (410°)	0.00072 (410°)		0.00078 (448°)		
0.00066 (450°)	0.00028 (430°)	0.00086 (440°)	0.00084 (430°)	0.00044 (430°)	0.00075 (468°)	0.00081 (466°)	0.00039 (460°)
	0.00030 (460°)	0.00090 (460°)	0.00089 (450°)	0.00040 (450°)	0.00073 (488°)		0.00031 (480°)
		0.00093 (480°)	0.00078 (474°)	0.00042 (480°)	0.00068 (508°)	0.00069 (506°)	0.00027 (500°)
0.00077 (530°)	0.00026 (530°)	0.00100 (500°)	0.00079 (502°)	0.00046 (500°)		0.00067 (546°)	0.00027 (520°)
0.00069 (550°)	0.00025 (550°)	0.00110 (530°)	0.00079 (540°)	0.00042 (520°)	0.00074 (568°)	0.00066 (566°)	
0.00066 (580°)	0.00017 (580°)	0.00110 (580°)	0.00083 (580°)	0.00043 (580°)	0.00081 (588°)	0.00068 (586°)	0.00029 (580°)
0.00073 (610°)	0.00019 (620°)	0.00153 (630°)	0.00089 (620°)	0.00049 (600°)	0.00110 (608°)	0.00064 (606°)	0.00028 (600°)
0.00069 (660°)	0.00019 (650°)				0.00127 (648°)	0.00069 (646°)	0.00031 (640°)
0.00060 (700°)	0.00020 (680°)	0.00215 (650°)	0.00091 (650°)	0.00066 (660°)	0.00182 (668°)	0.00083 (666°)	0.00038 (660°)
			0.00097 (680°)	0.00123 (680°)	0.00280 (688°)	0.00092 (686°)	0.00049 (680°)
					0.00310 (708°)	0.00098 (706°)	0.00053 (700°)
	0.00042 (710°)		0.00112 (700°)				0.00104 (720°)

Die jedem Wert des Temperaturkoeffizienten zugehörige Temperatur ist in dieser Tabelle in Klammern angegeben.

Der Temperaturkoeffizient des Chlorsilbers bildet dagegen beinahe die Hälfte von dem Temperaturkoeffizienten des Chlorbleis in dem ganzen Temperaturintervall 460—720°. Ein ähnliches Verhalten weisen auch die Temperaturkoeffizienten der Bromide auf. Von 390—480° stimmen die Temperaturkoeffizienten des Bromzinks und des Brombleis ungefähr überein. Von 480—650° steigt der Temperaturkoeffizient des ersteren mit steigender Temperatur ziemlich rasch an, der Temperaturkoeffizient des zweiten ziemlich langsam. Der Temperaturkoeffizient des Bromsilbers ist wiederum ungefähr der Hälfte des Temperaturkoeffizienten des Brombleis (von 440—600°) gleich. Dasselbe finden wir beim Vergleich der Temperaturkoeffizienten des Jodbleis und des Jodsilbers. Übrigens betragen von 530 bis 710° die Temperaturkoeffizienten des Jodsilbers bedeutend weniger als die Hälfte von den Temperaturkoeffizienten des Jodbleis. Die letzteren sind aber ganz sicher zu groß gefunden, was schon oben betont wurde.

Kürzlich ist eine Abhandlung von BODLÄNDER¹ erschienen, in welcher der Versuch gemacht wird, den Zusammenhang zwischen der Bildungswärme und der Löslichkeit der Elektrolyte festzustellen. BODLÄNDER berechnet nämlich die Löslichkeit eines Elektrolyten aus seiner Zersetzungsspannung, indem er die bekannte NERNST'sche Potentialformel zur Hilfe nimmt. Wenn die aus der Zersetzungsspannung berechnete Löslichkeit mit der thatsächlich beobachteten übereinstimmt, so ist die freie Bildungsenergie des betreffenden Elektrolyten nicht von seiner Bildungswärme verschieden. Wenn zwischen der berechneten und beobachteten Löslichkeit Differenzen vorkommen, so führt BODLÄNDER diese auf den Temperaturkoeffizienten zurück, welchen er auch für einige Jodide berechnet. Aus seinen Untersuchungen zieht BODLÄNDER den Schluss, daß die Bromide einen größeren Temperaturkoeffizienten besitzen müssen als die Chloride. Der kleinste Temperaturkoeffizient soll den Jodiden zukommen. Diesen Schluss BODLÄNDERS, der sich auf die Temperaturkoeffizienten bei gewöhnlicher Temperatur bezieht, kann man auch auf die Temperaturkoeffizienten bei hohen Temperaturen übertragen.²

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* (1898) **27**, 55.

² Ich führe die von BODLÄNDER berechneten Werte des Temperaturkoeffizienten für Jodblei und Jodsilber nicht an, da diese sich auf gewöhnliche Temperatur beziehen und mit den meinigen nicht ohne weiteres vergleichbar sind.

Im Sinne der v. HELMHOLTZ'schen Theorie ist der Temperaturkoeffizient $\frac{d\varepsilon}{dt} = -S$, wenn S die Entropie der betreffenden chemischen Verbindung bzw. des chemischen Systems bedeutet. Aus der eben erörterten Tabelle folgt, daß die Entropie eines chemischen Systems oder einer chemischen Verbindung in einer innigen Beziehung zu der Konstitution derselben zu stehen scheint. Man dürfte annehmen, daß in jenem Temperaturintervalle, wo die Entropie der zwei- bzw. einwertigen Chloride, Bromide oder Jodide die gleiche ist, diese Verbindungen nicht nur chemisch, sondern auch physikalisch ähnlich konstituiert sind. Außerdem ist die Entropie für eine n -wertige Verbindung gleich $n.S$, wenn dieselbe für eine entsprechend konstituierte einwertige Verbindung gleich S ist.

Bei den Lösungen treffen wir ähnliche Verhältnisse. Die folgenden Zahlen zeigen das.

Die von JAHN¹ bestimmten Temperaturkoeffizienten der Polarisationszellen, die aus zwei Platinelektroden und $\frac{1}{2}$ -norm. Lösungen der angegebenen Elektrolyse bestanden.

1. ZnSO_4	—0.0035
2. CuSO_4	—0.0038
3. CdSO_4	—0.0038
4. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	—0.0035
5. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	—0.0035
6. AgNO_3	—0.0028

Die Temperaturkoeffizienten des Zinkpotentials in folgenden $\frac{1}{2}$ -norm. Lösungen.²

1. ZnCl_2	0.00056
2. ZnBr_2	0.00068
3. ZnJ_2	0.00060

Endlich seien die Temperaturkoeffizienten³ der Einzelpotentiale der folgenden Metalle angeführt. Der Temperaturkoeffizient des Eisens (dreiwertig) beträgt —0.00127, des Cadmiums —0.00064, des Quecksilbers (einwertig) —0.00038. Die letzten Zahlen zeigen, daß der Temperaturkoeffizient des Eisens fast dreimal so groß, derjenige des Cadmiums fast zweimal so groß ist als der Temperaturkoeffizient des einwertigen Quecksilbers.

Die hier angeführten Temperaturkoeffizienten beziehen sich auf $\frac{1}{2}$ -norm. Lösungen solcher Elektrolyte, die bei dieser Verdünnung beinahe vollständig elektrolytisch dissoziiert und insofern gleich konstituiert sind. Ob aber aus der Gleichheit des Temperatur-

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* (1898) **26**, 385.

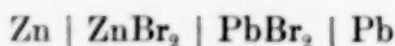
² Diese Zahlen sind dem OSTWALD'schen Lehrbuch (2. Aufl. Bd. II) entnommen.

³ Ebendaselbst.

koëffizienten zweier geschmolzener Elektrolyte auf die Gleichheit des Dissoziationsgrades derselben in dem betreffenden Temperaturintervalle geschlossen werden darf, kann nicht aus den in dieser Arbeit erörterten Messungen entschieden werden, obwohl aus der Übereinstimmung zwischen den Werten der elektromotorischen Kraft der Kette:



bezw. der Kette:



und den entsprechenden Polarisationsdifferenzen dieser Schlufs in Bezug auf Chlorzink und Chlorblei bezw. Bromzink und Bromblei vielleicht möglich ist.

Tragen wir die oben angeführten Werte des Temperaturkoëffizienten als Ordinaten und die entsprechenden Temperaturen als Abscissen auf, so erhalten wir drei zusammengehörige Kurvensysteme die den Verlauf des Temperaturkoëffizienten mit der Temperatur zeigen. Diese Kurven sind in der Fig. 7 angegeben.

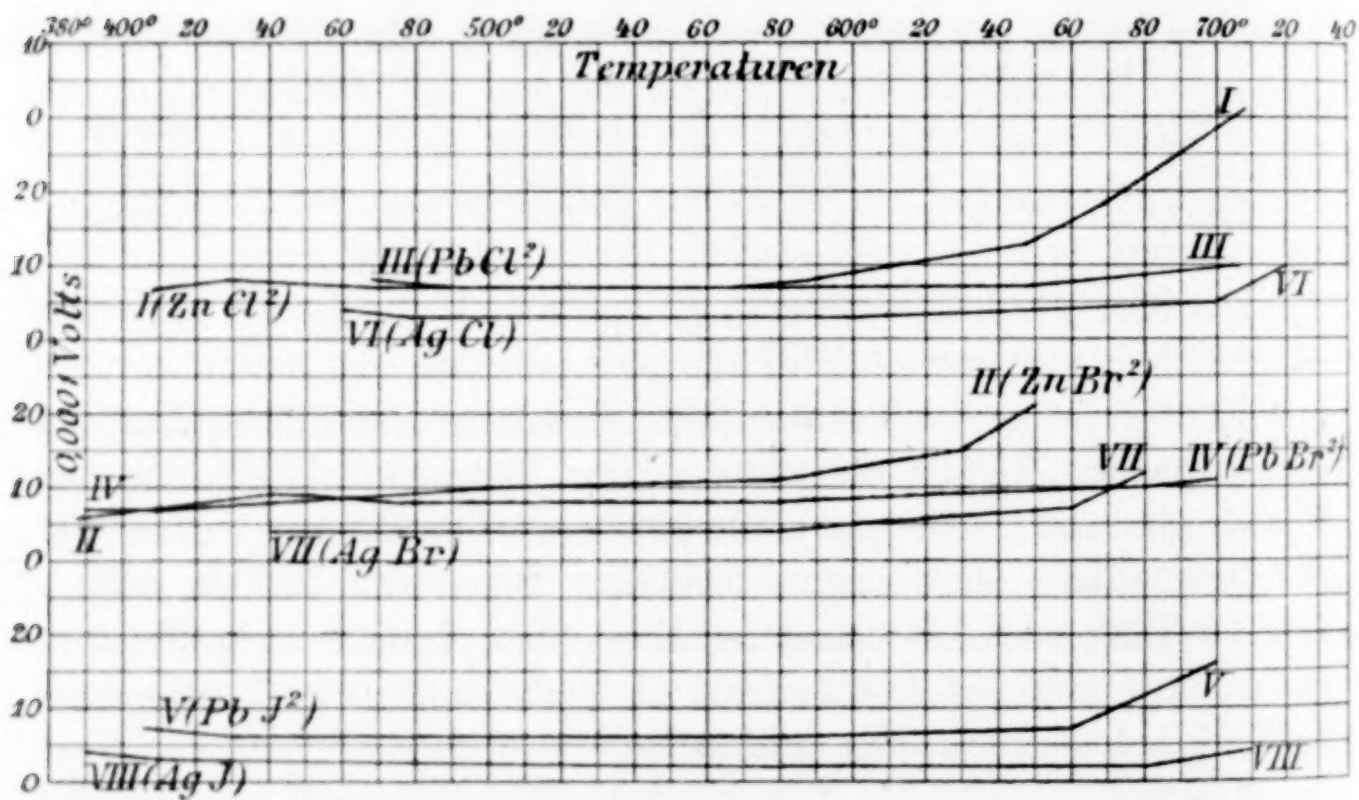


Fig. 7.

Da nach v. HELMHOLTZ $\frac{dQ}{dT} = -T \frac{d^2\varepsilon}{dT^2} = T \frac{dS}{dT}$ (diese Relation ergibt sich durch Differentiation der Gleichung $Q = \varepsilon - T \frac{d\varepsilon}{dT}$ nach T) ist, so kann man aus diesen Kurven auch den Verlauf der Bildungswärmen der entsprechenden Halogenide mit der Temperatur herauslesen. Zwischen 400—450° weisen manche von diesen Kurven

Knicke auf, die sich teilweise auf Aggregatzustandsänderungen der Metallelektrode oder des Elektrolyten, teilweise auf Beobachtungsfehler zurückführen lassen. Betrachten wir die Kurve I (Fig. 7), die den Verlauf des Temperaturkoeffizienten des Chlorzinks mit steigender Temperatur darstellt, so sehen wir, daß diese von 420 bis 570° der Abscissenaxe parallel verläuft. Somit ist in diesem Temperaturintervall $-\frac{d^2\varepsilon}{dT^2} = \frac{dS}{dT} = 0$, also $-\frac{d\varepsilon}{dT} = S = \text{konst.}$ und $\frac{dQ}{dT} = 0$. Mit anderen Worten, es ist die Bildungswärme des Chlorzinks in diesem Temperaturintervall konstant. Würde für die Berechnung der Bildungswärmen des Chlorzinks in diesem Temperaturintervalle für den Temperaturkoeffizienten der Mittelwert $= -0.0007$ benutzt, so würden diese numerisch gleich. Die in der Tabelle I unter Q angeführten Bildungswärmen weisen zwar keinen einseitigen Gang mit steigender Temperatur auf, aber der numerische Wert derselben schwankt etwas in dem erwähnten Temperaturintervall.

Aus der Kurve III (PbCl_2) können wir herauslesen, daß die Bildungswärme des Chlorbleis zwischen 466—646° konstant ist. Ungefähr in demselben Temperaturintervalle ist die Bildungswärme des Chlorsilbers konstant, wie die Kurve VI (AgCl) zeigt. Die Kurve II (ZnBr_2) zeigt, daß der Temperaturkoeffizient des Bromzinks mit steigender Temperatur auf der ganzen Strecke 390—670° numerisch wächst. In diesem Falle ist also $-\frac{d^2\varepsilon}{dT^2} > 0$, d. h. die Bildungswärme des Bromzinks steigt mit steigender Temperatur. Die Kurve des Temperaturkoeffizienten des Brombleis (IV) verläuft von 450—600° der Abscissenaxe parallel, ebenso die Kurve des Temperaturkoeffizienten des Bromsilbers (VII). In diesem Temperaturintervall sind also die Bildungswärmen des Brombleis und des Bromsilbers konstant. Die Bildungswärme des Jodbleis steigt etwas mit steigender Temperatur zwischen 420—660°, diejenige des Jodsilbers fällt, wie die Kurven V und VIII zeigen.

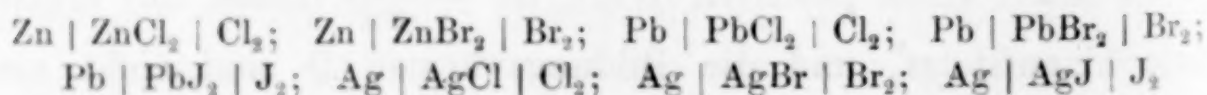
In der Nähe von 600° und darüber hinaus krümmen sich alle Kurven des Temperaturkoeffizienten mehr oder weniger nach aufwärts. Die zweite Ableitung der Polarisierung nach T , d. h. $-\frac{d^2\varepsilon}{dT^2}$, hat für jede Substanz einen positiven Wert, da $-\frac{d\varepsilon}{dT}$ immer auf größere Werte hinaufsteigt, und die Bildungswärmen Q sind nicht mehr

konstant, sondern steigen sehr stark mit steigender Temperatur. In der Gegend von 650—690° hat sich Q für Chlorzink und Bromzink beinahe verdoppelt und die gebundene Energie $-n \cdot F \cdot T \frac{d\varepsilon}{dT} = n \cdot F \cdot T \cdot S = G$ bildet in der Gegend von 700° für alle Substanzen, Jodsilber ausgenommen, fast die Hälfte von der Gesamtenergie (siehe Tabellen I—VIII).

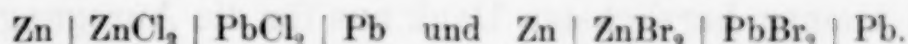
Die hier in Frage kommenden großen Werte des Temperaturkoeffizienten sind nicht ganz sicher, wie schon oftmals betont wurde. Es ist wahrscheinlich, daß bei diesen Temperaturen und bei der hier angewandten Versuchsanordnung die chemischen Prozesse nicht mehr reversibel verliefen. Dadurch konnte die freie Energie teilweise in lebendige Kraft und diese in Wärme übergehen, was zu einem Anwachsen der gebundenen Energie auf Kosten der freien Energie führen konnte. Da übrigens bei allen hier untersuchten Polarisationszellen mit steigender Temperatur der Nullwert der Polarisation, also der Gleichgewichtszustand der betreffenden chemischen Reaktion erreicht werden muß, so ist die Steigerung des Temperaturkoeffizienten bzw. der Entropie nicht ausgeschlossen, da die Hauptforderung der Thermodynamik in Bezug auf den Gleichgewichtszustand dahin lautet, daß die Entropie dann ihr Maximum erreichen muß. Der Gleichgewichtszustand würde sich hier durch die Gleichheit der gebundenen Energie und der Gesamtenergie auszeichnen (wenn $Q = -n \cdot F \cdot T \frac{d\varepsilon}{dT}$, so ist $\varepsilon = 0$). Von diesem Temperaturpunkt an können die Arbeitsleistungen bei der Temperatursteigerung nur auf Kosten der äußeren Wärme, wie bei Gasen, erfolgen. Es ist wahrscheinlich, daß der Nullwert der Polarisation bei einer Temperatur liegt, wo die Substanzen schon in beträchtlichem Grade in ihre Bestandteile zerfallen sind. Somit würde der mit der Temperatur ansteigende Wert der Entropie der hier untersuchten Substanzen auf die zunehmende Vergasung bzw. Dissoziation derselben zurückzuführen sein.

Zum Schluß seien die Resultate der vorstehenden Arbeit zusammengefaßt:

1. Zur Untersuchung kamen die folgenden Ketten in geschmolzenem Zustande zwischen ca. 400—800°:



und ferner die vom Typus des Daniellelementes:



2. Als das Hauptergebnis darf die Bestätigung der Formel von v. HELMHOLTZ bei jenen Substanzen angesehen werden und bei jenen Temperaturen, wo die entsprechenden physikalischen Daten bekannt sind, um den Vergleich, der aus den galvanometrischen Messungen berechneten Bildungswärmen mit denjenigen, die sich aus kalorimetrischen Messungen ergeben, ausführen zu können.

3. Ferner folgt aus den hier erörterten Messungen eine regelmässige Beziehung zwischen dem Temperaturkoeffizienten bezw. der Entropie und der chemischen und physikalischen Zusammensetzung der Halogenverbindungen der Schwermetalle, was auch dem in Lösungen aufgedeckten Verhalten entspricht.

4. In thermochemischer Hinsicht sei ferner bemerkt, dass nunmehr die Bildungswärmen der oben angeführten Halogenverbindungen bei den Temperaturen zwischen 400 und 800° gemessen sind, während dieselben bisher nur durch Umrechnung aus den vorhandenen thermochemischen Daten, die sich meist auf 18° beziehen, zu gewinnen waren.

5. Dasselbe gilt auch für die freien und gebundenen Energien resp. für die Entropien, und aus dem Gange der letzteren war es möglich, die Schmelzwärmen von Zink, von Bleichlorid und Bleibromid zu schätzen.

6. Temperaturkoeffizienten und Bildungswärmen der untersuchten pyrochemischen Reaktionen erwiesen sich innerhalb gewisser Temperaturintervalle als konstant.

7. Endlich dürfte die Kenntnis der Grösse der bei diesen Ketten auftretenden Polarisierungen in qualitativer und technischer Hinsicht Interesse bieten.

In den bezeichneten Ketten geht der Strom vom Metall zu der Halogenelektrode. Anoden aus Kohle können die Rolle von Gas- elektroden übernehmen, etwa so, wie das platiniierte Platin in Lösung.

Die vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1897/98 und Sommersemester 1898 im elektrochemischen Laboratorium des eidgen. Polytechnikums in Zürich ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. RICHARD LORENZ, spreche ich meinen herzlichsten Dank aus für die Anregung zu dieser Arbeit und die lebenswürdige Unterstützung während der Ausführung derselben. Für manchen guten Rat und Hilfe bin ich auch seinen Assistenten, den Herren R. MALMSTRÖM und OSKAR WEBER, Dank schuldig.

Zürich, Elektrochemisches Laboratorium des eidgen. Polytechnikums.

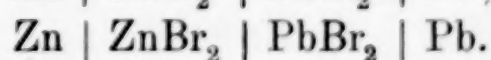
Bei der Redaktion eingegangen am 24. November 1898.

Über die Änderung der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Schwermetalle.

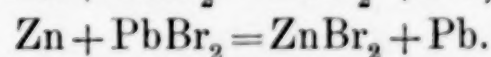
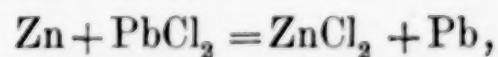
Von

RICHARD LORENZ.

Über den vorliegenden Gegenstand hat Herr V. CZEPINSKI in meinem Laboratorium Untersuchungen angestellt, und es ist ihm gelungen, die thermochemischen Daten einer Reihe pyrochemischer Reaktionen mit den entsprechenden elektrochemischen zu verknüpfen, die sich ergeben, wenn man derartige Reaktionen elektromotorisch wirksam verlaufen läßt. Außer den einfachen Ketten, wie z. B. die Kombination: $\text{Zn} \mid \text{ZnCl}_2 \mid \text{Cl}_2$ u. a., gelangten noch solche vom Typus des Daniellelementes zur Messung, insbesondere



Beide natürlich in geschmolzenem Zustande. Die Ketten entsprechen den pyrochemischen Reaktionen:



Es ist höchst interessant zu beobachten, daß insbesondere die erstere Kette, wie das Daniellelement, keinen Temperaturkoeffizienten besitzt, während er bei der zweiten nur sehr gering ist. Für diese Ketten gilt die W. THOMSON'sche Regel; die elektromotorische Kraft derselben läßt sich aus der Wärmetönung nach der Gleichung

$$\varepsilon = \frac{Q}{n F}$$

berechnen.

Es ist verlockend, versuchsweise diese Reaktionen vom Standpunkte der Ionentheorie aus zu betrachten. Ohne weiteres das, was für verdünnte Lösungen gilt, hierher zu übertragen, ist natürlich

nicht angängig, denn die Konzentration der in Betracht kommenden Stoffe ist nicht bekannt, und ausserdem gelten hier wohl nicht die Gasgesetze.

Die elektromotorische Kraft der Kette $\text{Zn} \mid \text{ZnCl}_2 \mid \text{PbCl}_2 \mid \text{Pb}$ erweist sich über ein ungemein grosses Temperaturintervall einfach als die Differenz der beiden Ketten $\text{Zn} \mid \text{ZnCl}_2 \mid \text{Cl}$ und $\text{Pb} \mid \text{PbCl}_2 \mid \text{Cl}_2$, und zwar ist diese Übereinstimmung eine fast vollkommene, wie die folgende Tabelle zeigt:

Temp.	ε	ε_1	Δ
468°	0.2443	0.2599	-0.0156
488°	0.2547	0.2611	-0.0064
508°	0.2667	0.2625	+0.0042
529°	0.2649	0.2631	+0.0018
553°	0.2600	0.2668	-0.0068
581°	0.2622	0.2675	-0.0053
618°	0.2465	0.2598	-0.0133
643°	0.2562	0.2472	+0.0090
668°	0.2521	0.2334	+0.0187
688°	0.2443	0.2137	+0.0306
Mittel:	0.2552	0.2535	

Es bedeutet ε die elektromotorische Kraft der Daniellkette, ε_1 die Differenz der beiden einfachen Kombinationen und $\Delta = \varepsilon - \varepsilon_1$. Die Differenzen selbst liegen um Null herum und das Mittel aus denselben (+0.00169) fällt in die Beobachtungsfehler. Die mithin vorhandene Übereinstimmung erstreckt sich auf das ganze Temperaturintervall von fast 300 Graden. Würde man auf diese Ketten die Formel von NERNST

$$e = RT \ln \frac{P}{p}$$

anwenden, so kämen wir zu dem Schluss, daß die Konzentrationen des Zinkchlorids und des Bleichlorids, bzw. ihrer Ionen, dieselben sein müßte, wenn wir die Flüssigkeitskette, die bei der Berührung zwischen Zinkchlorid und Bleichlorid entsteht, vernachlässigen dürfen. Wenn hingegen die Konzentrationen in den beiden geschmolzenen Salzen nicht die gleiche und die Flüssigkeitskette nicht zu vernachlässigen ist, so würde diese den Thatsachen gemäß gerade den Wert

$$\pi = RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

annehmen müssen. Hier bedeutet π die elektromotorische Kraft der Flüssigkeitskette $\text{ZnCl}_2 \mid \text{PbCl}_2$, p_1 und p_2 die Konzentrationen der Metallionen in den beiden geschmolzenen Chloriden.

Eine ähnliche Betrachtung gilt nun auch für die Kette $\text{Zn} \mid \text{ZnBr}_2 \mid \text{PbBr}_2 \mid \text{Pb}$ und für die Differenzen der Ketten $\text{Zn} \mid \text{ZnBr}_2 \mid \text{Br}_2$ und $\text{Pb} \mid \text{PbBr}_2 \mid \text{Br}_2$. Zu bemerken ist, daß diese über kein so großes Temperaturintervall konstant sind, doch sind es immerhin 200 Grade, während welchen es der Fall ist. Dies zeigt die folgende Tabelle:

Temp.	ε	ε_1	Δ
434°	0.2286	0.2276	+0.0010
450°	0.2282	0.2285	-0.0003
483°	0.2127	0.2273	-0.0146
508°	0.2083	0.2231	-0.0148
553°	0.2038	0.2114	-0.0076
593°	0.1961	0.1675	+0.0286
Mittel:	0.21295	0.21423	

Die Abweichungen liegen um Null herum und die mittlere Abweichung (-0.00128) fällt in die Beobachtungsfehler. Dieselben Schlüsse wie oben sind also möglich. Diese Ketten zeigen einen (wenn auch kleinen) Temperaturkoeffizienten, so daß der Mittelwert aus obigen Beobachtungen nur noch einen orientierenden Sinn haben kann.

Wenn man die Flüssigkeitskette vernachlässigt, müßte dann Zinkbromid und Bleibromid ebenfalls bei diesen Temperaturen die gleiche Ionenkonzentration besitzen. In letzterem Falle müßten aber die elektromotorischen Kräfte der beiden nach dem Typus des Daniellelementes kombinierten Ketten nur noch abhängig sein von dem Verhältnis der Lösungsdrucke von Zink und Blei. Setzt man voraus, daß diese Lösungsdrucke bei gleicher Temperatur konstant und unabhängig von dem Medium, in welchem sie zum Ausdruck kommen, sind, dann müßten die elektromotorischen Kräfte dieser beiden Ketten die gleichen sein. Dies ist nun keineswegs der Fall, vielmehr beträgt ihre Differenz im Mittel 0.04224. Wenn wir umgekehrt die Ionenkonzentrationen in den entsprechenden Salzen nicht als gleich ansehen und bezüglich des Wertes der Flüssigkeitsketten den erwähnten Thatsachen Rechnung tragen, so käme für diese Differenz (a)

$$a = \frac{RT}{2} \left(\ln \cdot \frac{p_{\text{Zn}} \cdot p'_{\text{Pb}}}{p'_{\text{Zn}} \cdot p_{\text{Pb}}} \right).$$

Hier bedeuten p_{Zn} , p_{Pb} die Konzentrationen der Metallionen in den Chloriden, p'_{Zn} , p'_{Pb} in den Bromiden. Unter Berücksichtigung der Möglichkeit der Auswertung des Wertes der Flüssigkeitskette infolge der Konstanz der Differenzen, würde man nämlich die Formel einer derartigen pyrochemischen Daniellkette

$$\text{nicht } \frac{RT}{2} \left(\ln \frac{P_{\text{Zn}}}{P_{\text{Pb}}} - \ln \frac{p_{\text{Zn}}}{p_{\text{Pb}}} \right) + \pi,$$

$$\text{sondern } \frac{RT}{2} \left(\ln \frac{P_{\text{Zn}}}{P_{\text{Pb}}} + \ln \frac{p_{\text{Zn}}}{p_{\text{Pb}}} \right)$$

zu schreiben haben, woraus sich obiger Wert für a ergibt.

Ferner erweist es sich als nützlich, die Gleichung von VAN'T HOFF

$$\frac{d \ln k}{dT} = - \frac{Q}{RT^2}$$

anzuwenden. Die elektromotorisch gemessene Bildungswärme der untersuchten Reaktionen zeigt sich innerhalb nicht unbedeutender Temperaturintervalle als konstant und die Gleichung läßt sich also dann integrieren.

Ich führe im folgenden die Tabellen der konstanten Bildungswärmen an, wie sie sich aus den Beobachtungen von V. CZEPINSKI ergeben.

ZnCl₂.

t	428	448	468	488	508	528	568	588	608
$\frac{d\epsilon}{dt}$	0.000	820	780	750	730	680	548	745	810
ϵ	1.5617	—	—	—	—	—	—	1.4497	—

Mittlerer Temperaturkoeffizient zwischen 428 und 608° = 0.000734:

Wärmetönung bei 428° = 95673 cal.

„ „ 608° = 95422 „

Mittlere Wärmetönung zwischen 428 und 608° = **95547** cal.

PbCl₂.

t	466	506	526	546	566	586	606	626	646	666	686	706
$\frac{d\epsilon}{dt}$	0.000	810	695	720	670	655	685	640	610	695	830	725
ϵ	1.2714	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0965

Mittlerer Temperaturkoeffizient zwischen 466 und 706° = 0.000716:

Wärmetönung bei 466° = 82970 cal.

„ „ 706° = 82169 „

Mittlere Wärmetönung zwischen 466 und 706° = **82569** cal.

AgCl.

t	480	500	520	540	560	580	600	620	640	660	680
$\frac{d\varepsilon}{dt}$	0.000	315	270	275	205	240	290	275	270	310	375
ε	0.9028	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.8463

Mittlerer Temperaturkoeffizient zwischen 480 und 680° = 0.0002825:

Wärmetönung bei 480° = 25702 cal.

„ „ 680° = 25702 „

Mittlere Wärmetönung zwischen 480 und 680° = **25702 cal.**

AgBr.

t	440	460	480	500	520	540	560	580	600	620
$\frac{d\varepsilon}{dt}$	0.000	440	400	420	460	420	475	440	430	490
ε	0.8129	—	—	—	—	—	—	—	—	0.7334

Mittlerer Temperaturkoeffizient zwischen 440 und 620° = 0.000442:

Wärmetönung bei 440° = 25990 cal.

„ „ 620° = 25993 „

Mittlere Wärmetönung zwischen 440 und 620° = **25991 cal.**

PbBr₂.

t	430	452	474	502	540	580	620	650
$\frac{d\varepsilon}{dt}$	0.000	845	886	782	792	790	828	890
ε	1.0816	—	—	—	—	—	—	0.9001.

Mittlerer Temperaturkoeffizient zwischen 430 und 650° = 0.000830:

Wärmetönung bei 430° = 76731 cal.

„ „ 650° = 75634 „

Mittlere Wärmetönung zwischen 450 und 650° = **76182 cal.**

Die Reaktionen, um die es sich hier handelt, bestehen in der Vereinigung von Metall und Halogen zu geschmolzenem Halogenmetall, gemäß der Gleichung

$$a + b = g,$$

in der a das Metall, b das Halogen und g das Halogenmetall bedeutet. Wenn sich in dieser Gleichung der Umsatz von links nach rechts vollzieht, so lautet die Gleichung der Reaktionsisotherme

$$A = RT \ln \frac{C_1 C_2}{C} + RT \ln \frac{c}{c_1 c_2},$$

in der $C_1 C_2 C$ die Konzentrationen der Stoffe a, b, g im reagierenden Zustande und $c_1 c_2 c$ diejenigen im Gleichgewicht und A die freie Energie bedeuten, oder es bedeutet dies für den Gleichgewichtszustand

$$\frac{c}{c_1 c_2} = K,$$

und für die Gleichung der Reaktionsisochore

$$\frac{d \ln \frac{c}{c_1 c_2}}{dT} = - \frac{Q}{RT^2}.$$

Hieraus läßt sich $\ln \frac{K_2}{K_1}$ durch Integration berechnen, wo K_2 und K_1 die Gleichgewichtskonstanten bei verschiedenen Temperaturen bedeuten.

Von den an obigen Beispielen durchgeführten Berechnungen seien diejenigen angeführt, die sich auf das betreffende ganze und halbe Temperaturintervall beziehen.

ZnCl₂.

$$\frac{K_{428}}{K_{588}} = 10^{5.52} \quad \frac{K_{428}}{K_{508}} = 10^{3.0}.$$

PbCl₂.

$$\frac{K_{466}}{K_{566}} = 10^{5.19} \quad \frac{K_{466}}{K_{506}} = 10^{2.9}.$$

AgCl.

$$\frac{K_{480}}{K_{580}} = 10^{1.56} \quad \frac{K_{480}}{K_{520}} = 10^{0.87}.$$

AgBr.

$$\frac{K_{440}}{K_{530}} = 10^{1.6} \quad \frac{K_{440}}{K_{500}} = 10^{0.89}.$$

PbBr₂.

$$\frac{K_{430}}{K_{550}} = 10^{5.6} \quad \frac{K_{430}}{K_{540}} = 10^{3.19}.$$

Wie man sieht, ist stets das Verhältniß der Dissoziationskonstanten im ganzen Temperaturintervall größer, als dasjenige im halben. In Gleichgewichten geschrieben ist also das Gleichgewichtsverhältniß z. B.

$$\frac{\left(\frac{c}{c_1 c_2} \right)_{428}}{\left(\frac{c}{c_1 c_2} \right)_{588}} > \frac{\left(\frac{c}{c_1 c_2} \right)_{428}}{\left(\frac{c}{c_1 c_2} \right)_{508}},$$

Mithin ist:

$$\left(\frac{c}{c_1 c_2}\right)_{588} < \left(\frac{c}{c_1 c_2}\right)_{508},$$

oder:

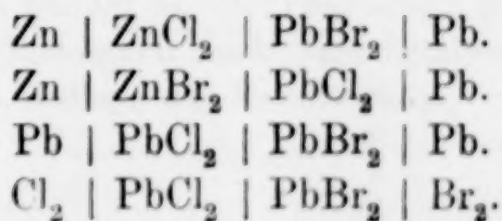
$$c_{588} < c_{508} \text{ und } (c_1 c_2)_{588} > (c_1 c_2)_{508}.$$

Der Gleichgewichtszustand verschiebt sich also in der Richtung vom entstandenen Stoffe zu den reagierenden Bestandteilen mit steigender Temperatur.

Sehr bemerkenswert ist ferner, daß bei Salzen vom gleichen Typus, wie ZnCl_2 , PbCl_2 und PbBr_2 und andererseits AgCl und AgBr die Gleichgewichtsverschiebung im gleichen Temperaturintervall immer nahezu die gleiche ist, die betreffende Dissoziation schreitet also bei diesen Salzen in demselben Grade bei allen gleichmäÙig vorwärts. Die Art dieses Vorrückens ist aus den entsprechenden Kurven besser zu entnehmen, auf die ich jedoch vorläufig nicht näher eingehen möchte. Sie schreitet, wie auch obige Zahlen zeigen, in der ersten Hälfte des Temperaturintervalls stets rascher fort, wie in der letzten, da das Zahlenverhältnis des ersten Stellenintervalls stets größer ist, als die Hälfte des Verhältnisses des ganzen Intervalls.

Die Konstanz der Wärmetönungen und der Temperaturkoeffizienten in diesen Temperaturgebieten macht es begreiflich, daß sich hier die freie Energie einfach linear mit der absoluten Temperatur ändert. Der Temperaturkoeffizient der Gesamtenergie $\frac{dU}{dT}$ stellt aber nach v. HELMHOLTZ die Wärmekapazität des Systems dar. Da dieser Temperaturkoeffizient hier ebenfalls gleich Null ist, so muß die Wärmekapazität der bei diesen Reaktionen verschwindenden Stoffe der Wärmekapazität der entstandenen entsprechen.

Wir sind im hiesigen Laboratorium damit beschäftigt, das angeschlagene Gebiet, welches sich eng an frühere von mir ausgeführte Untersuchungen pyrochemischer Art auf elektrochemischem Gebiete anschließt, zu erweitern und zu vertiefen. Wir ziehen eine noch größere Anzahl von derartigen Reaktionen in den Kreis der Betrachtungen und erweitern auch das Temperaturgebiet. An Ketten vom Typus des Daniellelementes sind bereits die folgenden untersucht:



Einige von diesen sind experimentell recht schwierig zu behandeln, so daß ich noch keine Konsequenzen ziehen möchte. Ferner haben wir die freie Energie von geschmolzenem Chlorcadmium bestimmt, indem es uns gelungen ist, die Versuchsmethode nunmehr so zu verbessern, daß die Bestimmung sich auch bei Anwendung stark flüchtiger Metalle wie es das Cadmium ist, ausführen läßt, während dies bisher nicht möglich war. Ferner sind wir z. B. bei Bleichlorid nun bis nahezu auf 1000° gelangt und haben diejenigen Teile der Kurven der freien und Gesamtenergie festgelegt, über welche Herr V. CZEPINSKI in seiner Arbeit noch keine Sicherheit erlangen konnte. Jetzt dehnen wir nun die Anwendung derartiger Temperaturen auch auf andere Chloride etc. aus. Auch haben wir bereits in der Experimentaltechnik der Behandlung der Verbindungen der leichteren Metalle Fortschritte gemacht, die es ermöglichen werden, auch diese in den Kreis quantitativer Behandlung zu ziehen. Bei all diesen Prozessen zeigen sich Erscheinungen, welche es notwendig machen, die Elektrolyse solcher Körper auch vom Standpunkte des FARADAY'schen Gesetzes aus zu verfolgen und dort anzuknüpfen, wo FARADAY bei der Elektrolyse geschmolzener Salze aufgehört hat. Wie er, so fanden wir bereits, daß namentlich bei der einfachen Zerlegung der Halogenide der Schwermetalle in Metall und Halogen das Äquivalentgesetz nicht ohne weiteres erfüllt ist. FARADAY hat ja selbst schon die Bedingungen angegeben, unter welchen man diese Nebenumstände vermeiden kann; ihre nähere Erforschung in dem Sinne, in welchem ich mir vor einiger Zeit eine kurze Anmerkung gestattete,¹ ist aber für die Kenntnis der Elektrolyse geschmolzener Salze von Wichtigkeit.

Wir untersuchen ferner Konzentrationsketten aller Art, die mit mehr oder minder verdünnten Mischungen geschmolzener Salze hergestellt sind.

Zeitschr. Elektrochem. (1897/98) 4, 54.

Zürich, Elektrochem. Laboratorium am eidgen. Polytechnikum.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. November 1898.

Bücherschau.

Über die Reinigung des Rohtellurs, von E. PRIWOZNIK. (*Österr. Zeitschr. Berg-Hüttenwesen* XV. Jahrg., 1897 [Separatabdruck].)

Der Verf. bespricht die verschiedenen Verfahren zur Reinigung des Rohtellurs und teilt seine diesbezüglichen, bei dem käuflichen Rohtellur von SCHEMNITZ gesammelten Erfahrungen mit. Bei der Ausfällung von Lösungen von Tellurdioxyd in Salzsäure mittels schwefliger Säure ist eine hinlängliche Verdünnung der Lösung mit Wasser notwendig, um die vollständige Fällung des Tellurs zu bewirken. Wenn man dabei so verfährt, daß man erst verdünnt, sobald die Lösung einen Überschufs an SO_2 enthält, so fällt das Tellurpulver in reinerer Form aus, als im entgegengesetzten Falle, wo der Niederschlag tellurige Säure und die Tellurete von Kupfer, Blei, Wismut und Antimon enthält.

Der Verf. reinigt ferner das Tellur durch Saigerung im Wasserstoffstrom, wobei das Tellur bei 400° zu Tröpfchen schmilzt, die von den höher schmelzenden Verunreinigungen zweckmäfsig dadurch getrennt werden, daß man etwas Boraxglas zusetzt. Das letztere nimmt beim Schmelzen (561°) die Verunreinigungen auf und erleichtert die Absonderung des reinen Tellurs. Durch nochmalige Umschmelzung des gesaigerten Tellurs im Wasserstoffstrom wurde das Tellur in spiegelblanken Reguli erhalten, deren ebene Flächen schöne dendritische Zeichnungen aufwiesen.

FR. HEUSLER.

Roscoe-Schorlemmer's Lehrbuch der anorganischen Chemie, von Sir HENRY E. ROSCOE und ALEXANDER CLASSEN, II. Band, 2. Abteilung (3. Auflage). Braunschweig 1897.

Nachdem die 1. Abteilung des II., die Metalle behandelnden Bandes des ROSCOE-CLASSEN'schen Werkes an dieser Stelle (*Z. anorg. Chem.* 14, 460) ausführlich besprochen wurde, genügt es, die Vollendung des Werkes anzuzeigen.

Der Passus über die Flüchtigkeit des Manganmetalles, welcher nicht korrekt ist, bedarf bei einer neuen Auflage der Berichtigung.

FR. HEUSLER.

Die maschinellen Hilfsmittel der chemischen Technik, von A. PARNICKE.

2. Auflage, Frankfurt a/M. 1898.

An die in den Betrieb chemischer Fabriken übertretenden jungen Chemiker tritt die Aufgabe heran, sich mit dem Maschinenwesen vertraut zu machen, eine Aufgabe, welche der chemische Hochschulunterricht weder lösen kann noch soll. Dem durch diesen Umstand hervorgerufenen Bedürfnis, einen Überblick über die in chemischen Betrieben benutzten maschinellen Hilfsmittel zu geben, kommt das vorliegende Werk entgegen, dessen Verfasser als früherer Oberingenieur der chemischen Fabrik Griefsheim dazu besonders berufen war. Die Reichhaltigkeit des Inhaltes dieses Buches, welches zahlreiche Abbildungen bewährter Maschinen und Apparate enthält, geht aus den Kapitelüberschriften hervor:

1. Kraftquellen. 2. Kraftübertragungen. 3. Transporteinrichtungen. 4. Zerkleinerungsmaschinen. 5. Mischmaschinen. 6. Schmelz-, Auflös- und Auslaagevorrichtungen. 7. Konzentrationsvorrichtungen. 8. Vorrichtungen zum mechanischen Trennen, einschliesslich des Extraktions- und Fraktionsverfahrens. 9. Trockenanlagen. 10. Apparate zur Bestimmung des Gewichtes, der Temperatur, des Druckes und des Zuges. 11. Ventilations- und Badeeinrichtungen. 12. Gesetzliche Bestimmungen.

Der Umstand, dass schon nach 3 Jahren eine neue Auflage des Buches erforderlich wurde, spricht besser als Worte für die Güte desselben; seine Anschaffung kann den Fachgenossen durchaus empfohlen werden. FR. HEUSLER.

Handbuch der chemischen Technologie, von Dr. O. DAMMER. IV. Band
(Stuttgart 1898, FERD. ENKE).

Nachdem die 3 ersten Bände des an dieser Stelle mehrfach lobend erwähnten DAMMER'schen Sammelwerkes in schneller Folge erschienen waren, liegt nach einer Pause von 2 Jahren nunmehr ein IV. Band vor, welcher von Dr. E. BÖRNSTEIN z. T. in Gemeinschaft mit Dr. A. SALOMON bearbeitet ist. Derselbe behandelt die Brennstoffe und ihre Destillationsprodukte, den Steinkohlenteer und die aus seinen Bestandteilen hergestellten, meist als Zwischenprodukte für die Teerfarbenfabrikation benutzten Derivate. Es folgen die Kapitel Weinsäure und Citronensäure sowie Tannin, und schliesslich die Farbstoffe; es werden zunächst die anorganischen Farbstoffe, dann die organischen abgehandelt, und zwar in beiden Fällen zunächst die natürlich vorkommenden, dann die künstlich hergestellten Farben.

In der allgemeinen Anordnung des Stoffes schliesst sich der vorliegende Band den früher erschienenen Bänden an; dabei ist als ein Vorzug mit Dank hervorzuheben, dass — ebenso wie in Band III — am Schluss jedes Kapitels eine Litteraturübersicht angeführt ist, welche insbesondere Monographien, Gelegenheitsschriften u. dergl. berücksichtigt. Es ist zu wünschen, dass derartige, die Brauchbarkeit eines solchen Handbuches ungemein erhöhende Übersichten bei fernerer Auflagen auch in den anderen Bänden gegeben werden. Der Reichhaltigkeit des Inhaltes auch dieses Bandes ist volle Anerkennung zu zollen. Zur Berücksichtigung bei einer neuen Auflage sei angeführt, dass unter den Bestandteilen des Braunkohlenteers die Äthylenkohlenwasserstoffe vergessen sind; dass der Ausdruck „Vereinigung der Säure mit den Brandharzen“, welche bei der Schwefelsäurewäsche der Braunkohlenteeröle stattfinden soll,

nicht mehr zeitgemäfs sein dürfte und dafs der Passus über die Entstehung des Erdöls die Litteratur der letzten Jahre nicht berücksichtigt. FR. HEUSLER.

Handbuch der chemischen Technologie, unter Mitwirkung Prof. Dr. AHRENS, Direktor TH. BECKERT, Dr. BENDA, Dr. BENEDICT, Dr. BÖRNSTEIN, Dr. BRAND, Dr. BUNDRÖCK, Dr. v. HAGEN, Dr. HECHT, Dr. v. HELMHOLTZ, Dr. JURISCH, Dr. LANGE, Dr. PETERS herausgegeben von Dr. O. DAMMER V. Band (Stuttgart 1898, FERD. ENKE).

Im Frühjahr 1895 erschien der I. Band des an dieser Stelle mehrfach (10, 455; 14, 458 und im vorstehenden Referate) besprochenen Sammelwerkes und wenig mehr als 3 Jahre später bringt der V. Band dasselbe zum Abschlufs; eine bei derartigen Untersuchungen seltene, aber gerade bei dem schnellen Wechsel der Technik doppelt erfreuliche Pünktlichkeit, welche dem erfahrenen Redakteur zur Ehre gereicht.

In dem vorliegenden Band V wird zunächst die chemische Technologie der Gespinnstfasern von BUNTRÖCK abgehandelt; an die Besprechung der einzelnen Fasern schliessen sich die Kapitel Bleicherei, Beizen, Anwendung der natürlichen und künstlichen Farbstoffe, Färberei und Zeugdruck an. Dabei möchte ich anregen, bei einer neuen Auflage die chemische Zusammensetzung bzw. Konstitution der Farbstoffe in die zahlreichen Tabellen der Farbstoffe aufzunehmen, soweit dieselbe bekannt ist.

Es folgen die Kapitel Gerberei, Leim, Knochenverarbeitung, Milch, Fleisch, Abwässer- und Düngemittel, künstliche Düngemittel, Sprengstoffe, metallische Überzüge, Metallfärbung, Galvanoplastik und Galvanostegie, Elektrochemie. Ohne auf diese Kapitel näher einzugehen, möchte ich doch nicht verfehlen, diejenigen Leser der Zeitschrift, welche für diesen Gegenstand Interesse haben, auf das Kapitel Metallfärbung besonders aufmerksam zu machen, in welchem v. HAGEN diesen meist sehr stiefmütterlich behandelten Gegenstand in einer ausführlichen, sehr dankenswerten Monographie behandelt.

Das DAMMER'sche Werk ist nunmehr vollendet; den einzelnen Kapiteln konnte nach Anordnung und Inhalt Lob gespendet werden. Es erübrigt nun noch, die Anordnung des ganzen Werkes zu prüfen. Ich weifs sehr wohl, dafs nichts schwieriger ist, als ein Handbuch der chemischen Technologie zu disponieren. Ich glaube aber doch die Bemerkung nicht unterdrücken zu sollen, dafs in dem DAMMER'schen Werk manche Kapitel in einem Zusammenhang abgedruckt sind, wo man sie nicht suchen wird. Gegenstände aus der anorganischen und organischen Chemie wechseln zuweilen einander ab, ohne dafs man die Notwendigkeit oder Zweckmäfsigkeit dieser Disposition einsieht. Ein Generalregister zu allen 5 Bänden sollte womöglich noch nachträglich herausgegeben werden, damit man sich über einen bestimmten Gegenstand mit Sicherheit orientieren kann.

Bei einer Neubearbeitung des Werkes möchte ich empfehlen, die Industrien nach den verarbeiteten Rohstoffen zu gruppieren. Dies Prinzip habe ich bei meinen Vorlesungen beispielsweise bei den Kohlehydraten bewährt gefunden. Man bespricht da die technische Gewinnung der verschiedenen Di-, Tri- und Polysaccharide (wichtigste Kapitel: Rohrzucker, Stärke, Cellulose einschliesslich Papier) und behandelt dann die chemischen Umformungen dieser

Rohstoffe (hydrolytische Umformungen der Kohlehydrate, Gärungsgewerbe; Salpetersäureester: Sprengstoffe; Oxydation: Oxalsäure).

Dem ausgezeichneten DAMMER'schen Werke möchte ich mit diesen Erwägungen keinen Vorwurf machen. Seine Vorzüge werden eine Neubearbeitung wohl in nicht zu ferner Zeit erforderlich machen und in diesem Falle können vielleicht meine Bemerkungen von Nutzen sein.

FR. HEUSLER.

Theoretische Chemie, vom Standpunkte der AVOGADRO'schen Regel und der Thermodynamik von Prof. Dr. W. NERNST. 2. Auflage, Stuttgart. Mk. 16.

Das großartige Werk, dessen 2. Auflage nunmehr erschienen ist, kritisieren zu wollen, würde mir meinerseits eine Unbescheidenheit dünken. Ich möchte daher nur meine persönliche Erfahrung mitteilen. Je mehr ich mich in meinen Kenntnissen der physikalischen Chemie zu vertiefen für nötig fand, umsomehr diene mir gerade das NERNST'sche Werk als Leitstern meiner Studien. Wir besitzen kein zweites Buch, dessen Prägnanz und Kürze mit gleicher Anschaulichkeit und Unmittelbarkeit gepaart wäre, wie in diesem und das dabei doch so sehr in die Tiefe geht. Mit ungemeiner Freude habe ich bemerkt, daß dieses glänzende Prinzip der Schreibweise auch der 2. Auflage gewahrt geblieben ist.

Sie hat nicht wesentlich an Umfang zugenommen und ist doch, wo man nur hinblickt, verbessert, ergänzt und vertieft. Dies letztere zeigt schon äußerlich der viel häufigere Gebrauch der partiellen Differentiale, die ja in den Gleichungen und Rechnungsoperationen der Thermodynamik unentbehrlich sind. NERNST verfällt aber nirgends in eine übertriebene Anwendung der mathematischen Formelsprache; sein Bestreben ist vielmehr auch hier, anschaulich zu bleiben. Dies letztere erreicht er durch Anwendung des Prinzipes der Kreisprozesse bei Ableitung der thermodynamisch zu begründenden physiko-chemischen Gesetze. Mit Absicht wendet er diese Methodik an, im Gegensatz zu Solchen, welche Resultate, die mit Hilfe von Kreisprozessen bereits ganz sicher gestellt waren, durch Anwendung des Entropieprinzipes, oder Benutzung des thermodynamischen Potentials oder der freien Energie u. s. w. noch einmal ableiten und dann meinen, dieselben einer „strengerer Begründung“ unterworfen zu haben. (S. 24.) Die neuere Litteratur ist in Citaten aufgenommen und alle grundlegenden Arbeiten der letzten Zeit sind wohl in dem Buche zu finden und Weizen ist von Spreu gesondert. Daß das Buch voll von Anregungen ist, wie die 1. Auflage es auch war, möchte noch besonders betont werden. Auf Schritt und Tritt begegnen wir irgend einer aufgeworfenen Frage oder Aufdeckung irgend einer Lücke oder Aufmunterung, in die oder jene Richtung der Anschauung zu gehen. HELMHOLTZ, auf welchen NERNST ja überhaupt so oft hinweist, bildet hierbei vielfach die Basis derselben. So hat NERNST jetzt auch die Theorie des Elektrons mit in die physiko-chemische Betrachtung verflochten und wir sehen ihn an der Arbeit, die Elektrizität atomistisch aufzufassen und Keime der künftigen Theorie des metallischen Zustandes zu legen. So wird denn das Buch für die nächste Zeit wieder — wenigstens mir und wie ich hoffe auch anderen — der Leitstern physiko-chemischer Studien sein. —

RICHARD LORENZ.

Nanna

oder

über das Seelenleben der Pflanzen.

Von **Gustav Theodor Fechner**.

Zweite Auflage.

Mit einer Einleitung von **Kurt Laßwitz**.

1899. Eleg. geb. M. 6.—.

„Sicherlich bleibt Fechners „Nanna“ in der philosophischen Litteratur unseres Jahrhunderts eine ebenso eigentümliche als wertvolle Arbeit, die zugleich verdient, in den weitesten Kreisen als eine interessante und anregende populäre Lektüre bekannt zu werden . . .

(Die erste Auflage erschien 1848.)

Vorlesungen über die Menschen- und Tierseele.

Von **Wilhelm Wundt**.

Dritte umgearbeitete Auflage.

M. 10.—, geb. M. 12.—.

Das Werk soll zur Einführung in die Psychologie dienen, namentlich solchen Lesern, denen die nur für einen streng wissenschaftlichen Leserkreis berechneten Schriften des Verfassers nicht verständlich sind. Besondere mathematische oder naturwissenschaftliche Kenntnisse werden nicht vorausgesetzt.

„Es ist eine wahre Freude, sich einem Führer anzuvertrauen, der das ganze Gebiet mit voller Sicherheit beherrscht, und der dabei nicht ex cathedra unfehlbare Sätze verkündet, sondern uns in freundlicher Weise zu Genossen seiner Forschungen macht, der uns die Wege zeigt, auf denen wir zu einem Einblick in die so rätselhafte seelische Welt gelangen können, und uns vor Irrwegen warnt.“ (Lit. Centralbl.)

Zur Psychologie des Schreibens.

Mit besonderer Rücksicht auf
individuelle Verschiedenheiten der Handschriften.

Von **W. Preyer**.

Mit über 300 Schriftproben im Text und auf 9 Tafeln.

M. 10.—.

In diesem vornehm ausgestatteten Buche, dessen Schriftproben sich durch große Klarheit und Schärfe auszeichnen, bietet Preyer die Früchte vieljähriger Studien und Beobachtungen in einer auch für den Nichtfachmann leicht verständlichen und anziehenden Darstellungsweise. Es ist in Deutschland das erste Mal, daß ein physiologisch und psychologisch zugleich geschulter Gelehrter das Schreiben zum Gegenstande ausgedehnterer wissenschaftlicher Untersuchungen macht . . . Das Buch ist eine dankenswerte Bereicherung der wissenschaftlichen Litteratur und wird auf die Würdigung der Graphologie in den Kreisen der Wissenschaft nicht ohne Einfluß bleiben. (Literar. Centralbl.)

Empirische Psychologie

nach

naturwissenschaftlicher Methode

von **Moritz Wilhelm Drobisch**.

Zweite Auflage. 1898. M. 6.—.

„Diese Psychologie ist wegen der Fülle des Materials, ebenso wegen der Besonnenheit in dessen Anwendung und der klaren sehr lesbaren Darstellung mit Recht viel gebraucht worden . . . einen bloß geschichtlichen Wert hat sie auch heutigen Tages noch nicht.“

(Die erste Auflage erschien 1842.)

Thomas H. Huxley.

Grundzüge der Physiologie.

Mit Bewilligung des Verfassers herausgegeben von

Dr. J. Rosenthal,

Professor an der Universität zu Erlangen.

Dritte verbesserte und erweiterte Auflage.

Mit 118 Abbildungen. M. 9.—, geb. M. 11.—.

Wer eine gründliche Kenntnis vom Bau und den Einrichtungen des menschlichen Körpers erlangen will, ohne in der Lage zu sein, medizinische Fachstudien zu machen, wird in Huxleys Werk die gewünschte Belehrung finden. Das Buch ist für die weitesten Kreise bestimmt und setzt keinerlei Fachkenntnisse voraus. Mit seltener Meisterschaft weiß der englische Autor den Bau auch der kompliziertesten Organe des menschlichen Körpers, wie beispielsweise des Gehörorgans, zu schildern und daran die Erläuterung ihrer Funktion anzuknüpfen. Gerade wegen dieser engen Verknüpfung von Anatomie und Physiologie kann das Buch mit großem Vorteil vom Lehrer bei seinen Vorbereitungen zum Unterricht über Anthropologie benutzt werden . . .

Lehrbuch der allgemeinen Psychologie.

Von **Dr. Johannes Rehmke,**

o. ö. Professor der Philosophie in Greifswald.

M. 10.—

Vorliegendes, ziemlich umfangreiches Buch ist nicht für Fachgelehrte, sondern für den großen Kreis der Gebildeten geschrieben, die sich für das Leben der Seele interessieren. Eigentlich sollte das behandelte Thema ohne weiteres das höchste Interesse erregen; wenn es bis jetzt nicht immer der Fall war, so trifft die Schuld gewiß zum guten Teil die in unverständlichem, gelehrt sein sollendem Kathederdeutsch abgefaßten Schriften darüber. Von dem Werke des Prof. Rehmke kann man sagen, daß es leichtverständliche, lesbare Form mit Gründlichkeit des Inhalts verbindet.

Repetitorium der Chemie von Prof. Dr. Carl Arnold (Hannover). Achte, verbesserte und ergänzte Auflage. 1898. Gebunden M. 6.—.

Die Chemie im täglichen Leben. Gemeinverständliche Vorträge. Von Prof. Dr. Lassar-Cohn (Königsberg). Dritte, umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit 21 Abbildungen. 1898. Gebunden M. 4.—.

Vollständiger Abriss der anorganischen Chemie. Von Dr. Vincenz Wachter, kgl. Reallehrer in Nürnberg. 1897. M. 2.—.

Spezielle Methoden der Analyse. Anleitung zur Anwendung physikalischer Methoden in der Chemie. Von G. Krüss. Zweite, durchgesehene und vermehrte Auflage. Mit 35 Abbildungen im Text. 1893. M. 3.50.

Physikalisch-chemische Methoden von Dr. J. Traube, Privatdocent an der technischen Hochschule zu Berlin. Mit 97 Abbildungen im Text. 1893. M. 5.—.

Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse in ihrer Anwendung in der Chemie. Von Professor Dr. G. Krüss (München) und Dr. Hugo Krüss (Hamburg). Mit 34 Abbildungen im Text und 6 Tafeln. 1891. M. 8.—.

Das mikroskopische Gefüge der Metalle u. Legierungen. Vergleichende Studien von H. Behrens, Professor an der polytechnischen Schule in Delft. Mit 3 Figuren im Text u. 123 Figuren auf 16 Tafeln. 1894. Gebunden M. 14.—.

Anleitung zur mikrochemischen Analyse. Von Prof. Dr. H. Behrens (Delft). Mit einem Vorwort von Professor S. Hoogewerff. Mit 92 Figuren im Text. 1895. M. 6.—, gebunden M. 7.—.

Anleitung zur mikrochemischen Analyse der wichtigsten organischen Verbindungen. Von Prof. Dr. H. Behrens (Delft). 1. Heft. (Anthracengruppe, Phenole, Chinone, Ketone, Aldehyde.) Mit 49 Figuren im Text. 1895. M. 2.—. II. Heft. (Die wichtigsten Faserstoffe.) Mit 18 Figuren im Text und drei Tafeln in Farbendruck. 1896. M. 5.—. III. Heft. (Aromatische Amine.) Mit 77 Figuren im Text. 1896. M. 4.50. IV. Heft. (Karbamide und Karbonsäuren.) Mit 94 Figuren im Text. 1897. M. 4.50.

Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien von Prof. Dr. Lassar-Cohn (Königsberg). Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 42 Figuren im Text. 1893. M. 7.50.

Die Säuren der Rindergalle und der Menschengalle. Von Prof. Dr. Lassar-Cohn. 1898. M. 2.—.

Praxis der Harnanalyse. Anleitung zur chemischen Untersuchung des Harns. Nebst einem Anhang: Analyse des Mageninhalts. Von Prof. Dr. Lassar-Cohn. Zweite Auflage. 1898. M. 1.—.

Die Praxis des Chemikers bei Untersuchung von Nahrungsmitteln etc. von Dr. Fritz Elsner. Sechste, umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit 169 Abbildungen im Text. 1895. M. 12.50, gebunden M. 14.50.

Handbuch der organischen Chemie. Von Prof. Dr. F. Beilstein (St. Petersburg). Dritte Auflage. Band I. (Einleitung — Die Fettreihe.) 1893. M. 45.—, geb. M. 49.—. Band II. (Aromatische Reihe. I.) 1896. M. 63.—, geb. M. 68.—. Band III. (Aromatische Reihe.) 1897. M. 28.80, geb. M. 32.80. — Fortsetzung in Lieferungen zum Preise von je M. 1.80. Ausführlicher Prospekt steht zu Diensten.

Leitfaden für den Unterricht in der Chemie und Mineralogie. Methodisch bearbeitet von Prof. Dr. Rudolf Arendt. Siebente, verbesserte und vermehrte Auflage. Mit 115 Holzschnitten und einer Buntdrucktafel. 1898. M. 1.—.

Grundzüge der Chemie und Mineralogie. Methodisch bearbeitet von Prof. Dr. Rudolf Arendt. Mit 271 in den Text eingeschalteten Abbildungen und einer Buntdrucktafel. Sechste, verbesserte und vermehrte Auflage. 1897. M. 3.—.

Bildungselemente u. erziehlcher Wert des Unterrichts in d. Chemie an niederen und höheren Lehranstalten. Von Prof. Dr. Rudolf Arendt. Zweiter, unveränderter Abdruck. 1895. M. 2.—.

Technik der Experimentalchemie. Anleitung zur Ausführung chemischer Experimente für Lehrer und Studierende sowie zum Selbstunterricht. Von Prof. Dr. Rudolf Arendt. Zweite, umgearbeitete Auflage. Ein Band mit 780 Abbildungen und einer Figurentafel. 1892. M. 20.—, gebunden M. 22.50.

Elemente der Experimentalchemie. Geordnet nach den Grundsätzen von Prof. Dr. Rud. Arendt. Herausgegeben von J. F. Herding und O. Hahn. 1898. M. 1.—.

Chemisches Centralblatt. Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie. Redaktion: Prof. Dr. Rudolf Arendt. Wird von 1897 ab von der Deutschen chemischen Gesellschaft herausgegeben. Die Preise der früheren Bände habe ich besonders herabgesetzt und liefere z. B. Jahrgang 1894—96 (6 Bände) für M. 80.— statt 180.—, 1889—93 (10 Bände) für M. 80.— statt 300.—, 1889—96 (16 Bände) für M. 120.— statt 480.—, einzelne Bände aus 1889—93 für M. 10.— statt 30.—, aus 1894—96 für M. 15.— statt 30.—.

34.

verbesserte

Prof. Dr.
gearbeitete

z. Wächter,
in Nord-

Methoden
ite, durch-

der tech-
97 Abbil-

ng in der
fessor Dr.
6 Tafeln.

gleichende
idien von
23 Figuren

ns (Delft),
Professor

organi-

engruppe,
im Text.
Tafeln in
xt. 1896.
4.50.

Prof. Dr.
sar-Cohn
M. 7.50.

Prof. Dr.
ar-Cohn.

s. Nebst
Prof. Dr.

Dr. Fritz
Auflage.

tersburg).
g — Die
M. 68.—,
um Preise

ologie.
Auflage.

Prof. Dr.
den Text
Auflage.

hemie
erter Ab-

erimente
n Selbst-
780 Ab-

Prof. Dr.
Herding

und an-
Arendt.
eise der
M. 80.—
it 480.—

Das periodische System der Elemente von MENDELEJEFF und die neuen Bestandteile der atmosphärischen Luft.

Die Rücksendung der Korrekturen von seiten der Herren Autoren wird von jetzt an nicht mehr an Prof. Dr. Rich. Lorenz, sondern an die Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Str. 1, erbeten.

Durch diese und andere Neueinrichtungen wird künftig eine raschere Drucklegung der eingegangenen Abhandlungen

stattfinden, worauf hier besonders aufmerksam gemacht werden soll.

Ferner wird mitgeteilt, daß vielseitig ausgesprochenen Wünschen zufolge ein Autoren- und Sachregister nur in jedem dritten Band für die drei vorhergehenden Bände erscheinen wird. Es wird hierdurch der Vorteil erreicht, daß größere Bandserien der Zeitschrift beim Nachschlagen sich leichter überblicken lassen.

Leopold Voss.

² Siehe u. a.: M. MUGDAN, „Argon und Helium“. *Samml. chem. und chem.-techn. Vorträge* 1, 156—188.

³ M. WYROUBOFF, *Les actualités chimiques* 1, 31. In einer kritischen Arbeit, mit welcher ich zur Zeit beschäftigt bin, werde ich mit einer gewissen Aus-
Z. anorg. Chem. XIX.

Das periodische System der Elemente von MENDELEJEFF und die neuen Bestandteile der atmosphärischen Luft.

Von

A. PICCINI.¹

Die Entdeckung des Argons hat nicht bloß ein neues Feld für experimentelle Forschungen eröffnet, sondern sie hat auch außerdem Gelegenheit zu zahlreichen Erörterungen über die Systematik der Elemente gegeben.

Zuerst versuchte Lord RAYLEIGH und RAMSAY, dann zahlreiche andere Chemiker den neuen Bestandteil der Luft in das periodische System einzureihen; andere dagegen, zogen den vielleicht allzu-schnellen Schluss, daß das periodische Gesetz kein Naturgesetz wäre und erklärten die darauf gegründete Klassifikation für allzu künstlich. Die Zweifel erweiterten sich alsdann dahin, daß das periodische System, da es nicht für Argon diene, auch nicht für die schon bekannten Elemente richtig sei. Man sammelte die hier und da erschienenen Kritiken derer, welche entweder die Prinzipien der neuen Klassifikation nicht verstanden hatten, oder welche sich von früheren Systemen nicht losmachen konnten,² und gelangte so dahin, nicht nur die wissenschaftliche Korrektheit der MENDELEJEFF'schen Erörterungen zu leugnen, sondern auch ihre praktische Nützlichkeit in Zweifel zu ziehen, so daß Urteile wie das folgende ausgesprochen wurden: *Ce ne sont à coup sûr, pas des tentatives dans le genre de celle de M. Mendelejeff qui peuvent faire avancer la chimie minérale.*³

¹ Ins Deutsche übertragen von A. MIOLATI.

² Siehe u. a.: M. MUGDAN, „Argon und Helium“. *Samml. chem. und chem.-techn. Vorträge* 1, 156—188.

³ M. WYROUBOFF, *Les actualités chimiques* 1, 31. In einer kritischen Arbeit, mit welcher ich zur Zeit beschäftigt bin, werde ich mit einer gewissen Aus-
Z. anorg. Chem. XIX.

RAMSAY entdeckte bei der Fortsetzung seiner Versuche mit TRAYERS vor etwa fünf Monaten in der atmosphärischen Luft noch drei neue Gase, das Krypton, das Neon und das Metargon, und obschon diese bis jetzt wenig untersucht sind und in Bezug auf Dichte und Spektrum nur annähernd bekannt sind, so kann man doch mit Sicherheit sagen, daß die beim Argon vorgekommenen Diskussionen sich auch bei seinen neuen Genossen wiederholen werden, und in der That hat CROOKES schon versucht, durch eine zweckentsprechende Änderung seiner genetischen Kurve der Elemente, ihnen eine Stelle anzuweisen.¹

Es scheint mir daher der Zeitpunkt gekommen zu sein, die Aufmerksamkeit auf die Grundfrage zurückzulenken: Ist das periodische System MENDELEJEFF's geeignet, ein oder mehrere Elemente, von welchen keine einzige Verbindungsform bekannt ist, in sich aufzunehmen?

Vorweg möchte ich bemerken, daß ich dies nicht glaube.

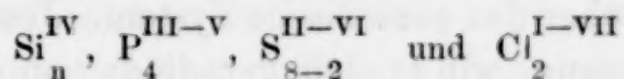
In ihrer ersten Abhandlung über das Argon² haben bereits Lord RAYLEIGH und RAMSAY sich die Frage der Systematik gestellt: Ist nun Argon ein Element, so kann man mit Recht bezweifeln, daß die periodische Anordnung der Elemente vollständig ist; ebenso ist es zweifelhaft, ob nicht in der That noch Elemente existieren, welche unter die, aus denen sie zusammengesetzt sind, nicht eingereiht werden können. Hierdurch wollten diese Forscher aber bloß die Besorgnis aussprechen, daß das periodische System, ihrer Entdeckung gegenüber, sich als mangelhaft ausweisen könnte.

fürlichkeit von den Einwendungen, die gegen das periodische System erhoben sind, und von den verschiedenen Verbesserungsvorschlägen und Änderungen handeln. Hier will ich mich darauf beschränken, zu erwähnen, daß die einzige scheinbar ernste Einwendung des Herrn WYROUBOFF, d. h. die Schwierigkeit, welche die Superoxyde des Typus des Wasserstoffsuperoxyds bei der Feststellung der Grenzverbindungsform der Elemente bieten können, von mir tatsächlich und nicht vermittelt Spekulationen schon seit 1885 und vollständiger im Jahre 1896 beseitigt wurde. (PICCINI *Transunti Acc. Lincei* 1885 — *Sul limite di combinazione e sul sistema periodico degli elementi* p. 27. 46. Torino, E. LOESCHER 1885. — *Z. anorg. Chem.* 12, 169.) In Bezug auf die Wertigkeit der Ceritmetalle widerlegen die neuesten, wichtigen Beobachtungen und Bemerkungen von MUTHMANN (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 1829) siegreich die Einwendungen WYROUBOFF's.

¹ *Chem. News* 78, 25, und *Z. anorg. Chem.* 18, 72.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 16, 367. 368.

RAMSAY spricht sogar in einem Briefe an MENDELEJEFF (Februar 1895) aus, daß die periodische Anordnung vollständig dem Atomgewicht des Argons entspricht und daß dasselbe sogar eine neue Bestätigung des periodischen Gesetzes bringt.¹ Lord RAYLEIGH und RAMSAY meinen, daß man das Argon nach dem Chlor in die achte Gruppe stellen könnte. Seine Eigenschaften würden so ziemlich gut denjenigen entsprechen, welche man für ein Element in jener Stellung voraussagen könnte, denn die Reihe, welche



enthält, könnte ganz gut mit einem Element schliessen, das einatomige Moleküle hat, von keiner Valenz, d. h. unfähig ist, eine Verbindung einzugehen, oder das, falls es eine bildet, achtwertig sein muß; auch würde es andererseits mit seiner Monovalenz einen möglichen Übergang zum Kalium bilden.

MENDELEJEFF selbst nimmt dagegen an, daß das Argon mit dem monoatomigen Molekül keine Stellung in dem periodischen System finden kann, und daß es mit dem biatomischen Molekül (d. h. mit dem Atomgewicht = 20) nach dem Fluor gestellt werden könnte; er bemerkt aber sogleich, daß es sich in diesem Falle zu dem Fluor und dem Natrium in ganz anderen Beziehungen finden würde, als die Elemente der achten Gruppe der ersten großen Periode sich zu dem Mangan und dem Kupfer befinden. Mit anderen Worten, man würde somit zwischen den zwei kleinen Perioden eine achte Gruppe bilden, die wesentlich verschieden wäre von derjenigen, welche die nachfolgenden Reihen verbindet, und das könnte nur mit der Kleinheit des Atomgewichts möglich sein, die den Elementen den typischen Charakter zuerteilt.² MENDELEJEFF ist aber geneigt, anzunehmen, daß die künftigen Untersuchungen den Beweis dafür liefern werden, das Argon sei nur ein Polymeres des Stickstoffes (N_3).

Mir scheint, daß Lord RAYLEIGH und RAMSAY den Grundsatz, auf welchem das periodische System beruht, nicht richtig angewandt haben, denn durch die Annahme, daß nach dem Chlor ein oder mehrere Elemente Platz finden könnten, um eine achte Gruppe zu bilden, würde die kolligative Funktion dieser Gruppe, für das ganze

¹ Siehe MENDELEJEFF, *Grundl. d. Chem.* (6. russ. Aufl.) S. 754.

² *Die Grundl. d. Chem.* (6. russ. Aufl.) S. 753.

System verloren gehen. Es liesse sich wohl annehmen, dass die beiden kleinen Perioden durch die Anwesenheit der achten Gruppe eine einzige grosse Periode bilden könnten; aber an die Chlorreihe eine achte Gruppe anhängen zu wollen, würde die vorhandene Klassifikation zerstören.¹

Ein Jahr später giebt RAMSAY in seinem Buche *The gases of the atmosphere*, bei der erneuten Diskussion über die Stellung des Argons, Hypothesen über die Grösse der Atomgewichte der Elemente, und Betrachtungen über das periodische System. Jene Betrachtungen beweisen aber aufs neue, wie er sich gerade da von den Grundsätzen MENDELEJEFF's entfernt, wo er dieselben auf seine epochemachende Entdeckung anwenden will. Nachdem er bemerkt hat, dass die Elemente jeder Gruppe unter einander ähnlich sind, fügt er hinzu:¹

But there are various anomalous (!) and inexplicable (!) phenomena still attached to this arrangement of elements. For example, copper although it replaces an atom of hydrogen in some of its compounds, and is thus a monad, forms more numerous and more stable compounds in acting as a dyad and replacing two atoms of hydrogen. Gold, which belongs to the same column is at once univalent and tervalent; mercury both univalent and bivalent, thallium univalent and tervalent, tin and lead bivalent and quadrivalent and so on. It is as if some elements had a tendency to enter a column not their own.

Hiergegen ist einzuwenden, dass die Grenzform jene Eigenschaft ist, welche, mit dem Atomgewicht zusammen, einem bestimmten Element eine bestimmte Stelle anweist, und dass man folglich, bis der Beweis geführt ist, dass die Grenzform sich zu ändern scheint, auch nicht von einer Tendenz, von einer Gruppe zu der anderen überzugehen, sprechen kann.

Das Vermögen der Elemente einer und derselben Gruppe, niedere Verbindungsformen als die Grenzform zu geben, ist durchaus normal und äussert sich mit einer gewissen Regelmässigkeit für die Elemente der ungeraden Reihen; so tritt es z. B. mit dem Zunehmen der Atomgewichte immer deutlicher hervor. Das Aluminium z. B. zeigt kaum mit dem Fluor die Verbindungsreihe AlX_2 ; vom Gallium kennen wir dagegen mehr als eine Verbindung vom Typus GaX_2 ; vom Indium hat man sogar auch $InCl$ und beim Thallium enthält die Verbindungsreihe TlX zahlreiche Glieder und ist die be-

¹ MENDELEJEFF, *Journ. russ. phys. chem. Ges.* 28, 70.

² l. c. S. 220.

ständigste. Die Grenzform aber aller dieser Elemente ist RX_3 , und deshalb wurden alle in die dritte Gruppe gestellt.

Analoge Bemerkungen könnte man für das Quecksilber, das Zinn und das Blei machen, und folglich ist keine Unregelmäßigkeit im Sinne des periodischen Systems vorhanden. Was das Gold und das Kupfer anbelangt, die Übergangselemente von den geraden zu den ungeraden Reihen darstellen, so läßt sich eine wechselnde Valenz verstehen und man hätte diese sogar vorhersehen können. Die Thatsache, daß solche Unterschiede sich regelmäÙig nach bestimmten Intervallen wiederholen, sagt uns, daß nichts Abnormes in Bezug auf die Periodizität vorhanden ist.

Über die Stellung des Kupfers und des Goldes, trotzdem sie eine von denen ist, welche am leichtesten zu verstehen sind, wenn man das Kriterium der Periodizität richtig anwendet,¹ wurden verschiedentlich stets dieselben unbegründeten Kritiken angestellt, und selbst L. MEYER, nachdem er bemerkt hatte, daß MENDELEJEFF keine allgemeine Regel ausgesprochen hatte, indem er sagte: in den Gliedern paarer Reihen tritt mehr der metallische, basische Charakter hervor, während die entsprechenden Glieder unpaarer Reihen eher saure Eigenschaften besitzen,¹ fügt hinzu, MENDELEJEFF selbst habe bemerkt, daß dies nur für einige Elemente zutrifft³, und um diese Ausnahme möglichst zu beseitigen, stellt er Cu, Ag, Au in der I. Gruppe in Klammern und reiht sie in der VIII. den geraden Reihen ein. Aber auch so glaubt L. MEYER, die Frage sei nicht in der Ordnung, da die positiven Elemente Na, Mg, Zn, Cd, Hg, Al, In, Tl, Pb, von welchen einige sogar sehr positiv sind, übrig bleiben, so daß er zu dem Schluß kommt, daß in den paaren Reihen ebensoviel positive Elemente enthalten sind als negative und daß die Bildung von zwölf Reihen und die darin erfolgte Anordnung der Elemente willkürlich ist.

Es sei mir gestattet zu bemerken, daß MENDELEJEFF die Symbole des Cu, Ag, Au nur in der Tabelle des periodischen Systems, worin die Reihen horizontal geschrieben sind, in Klammern geschlossen und wiederholt hat, nicht aber in der anderen von ihm zuerst gegebenen (1869) Tabelle, in welcher die Reihen vertikal ge-

¹ MENDELEJEFF, *Die Grundl. d. Chem.* (6. russ. Aufl.) S. 110.

² OSTWALD'S *Klassiker d. exakten Wissensch.* S. 55 (Nr. 68.)

³ L. MEYER, *Die modernen Theorie d. Chem.* (6. Aufl.) S. 169.

schrieben sind und aus welcher ohne weiteres der Übergang von Cu zu Zn, von Ag zu Cd, von Au zu Hg klar hervortritt. Da beide Tabellen genau dieselbe Bedeutung haben und ihre verschiedene Anordnung nur den Zweck hat, bestimmte Eigentümlichkeiten mehr hervortreten zu lassen, so fällt der erste Teil der Bemerkung L. MEYER's von selbst fort. In Bezug auf den anderen Teil sei bemerkt, daß L. MEYER nicht berücksichtigt hat, daß MENDELEJEFF nicht in einem absoluten Sinne von dem Charakter der Elemente spricht, sondern nur von dem der „correspondierenden“. Nun ist es evident, daß Na der dritten Reihe weniger elektropositiv ist, als das entsprechende Glied K der vierten Reihe, daß Mg weniger elektropositiv als Ca ist u. s. w., sowie daß der Schwefel elektro-negativer als Chrom, das Chlor als Mangan u. s. w. ist. Was das Thallium anbelangt, kann man sagen, daß das Oxydul Tl_2O gewiß sehr basisch ist, daß aber Tl_2O_3 weit weniger basisch als die Gadolinit- und Ceritoxyside ist und da das Thallium sich gerade für die Verbindungen TlX_3 in der dritten Gruppe befindet, so müssen eben diese in Betracht gezogen werden, um nicht in Ungenauigkeit und Unbestimmtheit zu verfallen, da ein Element je nach der Oxydationsstufe, in der es sich befindet, saure oder basische Verbindungen geben kann, wie das Beispiel des Chroms und des Mangans u. s. w. uns zeigt.

Um folglich zuverlässige Schlußfolgerungen ziehen zu können, ist es nötig, die Elemente in derselben Verbindungsform zu vergleichen, und in dem speziellen Fall, in den Grenzformen, d. h. in denjenigen, welche, wie schon oben bemerkt wurde, zur Bestimmung der Gruppen dienen. Die Behauptung MENDELEJEFF's, falls sie richtig verstanden wird, ist folglich sehr genau und von hoher Wichtigkeit, weil sie uns die kolligative Funktion der achten Gruppe erklärt: und weil, wenn der Begriff der Gruppe im allgemeinen und der achten im besonderen mißverstanden wird, das ganze System seine wesentliche Grundlage verliert.

Die Frage nach der Systematik der neuen Elemente sollte man nach meiner Ansicht erst stellen, wenn bewiesen ist, daß diese Gase wirklich einfache, einheitliche Substanzen und nicht etwa Polymere bekannter Elemente sind und ferner die Überzeugung gewonnen ist, daß man es wirklich mit elementaren Körpern zu thun hat. Die Behandlung der oben erwähnten Grundfrage kann hingegen jederzeit Interesse bieten.

WURTZ bemerkt in der letzten Auflage seiner *Théorie atomique*, daß die wunderbaren, mittels des periodischen Systems gewonnenen Resultate der höchst einfachen Idee, die Elemente nach ihrem wachsenden Atomgewicht zu ordnen, zu verdanken sind. Es ist schwer, die Genesis so komplizierter Vorstellungen, wie diejenigen, welche dem periodischen System zu Grunde liegen, zu entwickeln, aber nach dem, was die Autoren selbst sagen, gelten die Worte von WURTZ für NEWLAND und für andere, gewiß nicht für MENDELEJEFF, welcher nicht tastend, von mehr oder weniger mannigfachen Zahlenanordnungen zu dem periodischen Gesetz gelangt ist, sondern dasselbe durch die Thatsache hindurch erblickte, daß sich unter den Elementen mit hohem Atomgewicht die Analogen zu denjenigen mit niederem Atomgewicht finden,¹ oder mit anderen Worten, daß die Eigenschaften der Elemente sich mit dem Wachsen des Atomgewichtes wiederholen. Die Verschiedenheiten in der Entwicklung entsprechen den genetischen Unterschieden, da MENDELEJEFF mit äußerst glücklicher Synthese durch Anwendung zahlloser Thatsachen verschiedener Natur dem Begriff der Analogie der Elemente eine Ausdehnung und eine so klare und bestimmte Bedeutung gegeben hat, wie es niemand vor ihm gelungen war. Und wenn dieser Begriff nicht allen Chemikern vollkommen ins Bewußtsein gedrungen ist, so liegt dies an der eingewurzelten Gewohnheit, die Elemente nur gruppenweise und in gewissen bestimmten Formen zu vergleichen, statt alle zusammen in allen ihren Verbindungsformen und mit Berücksichtigung der Analogie- und der Verschiedenheitsgrade,² welche man regelmässig zwischen den Analogen und den Heterologen beobachtet.

Schon aus der ersten von MENDELEJEFF herausgegebenen Abhandlung ersieht man leicht,³ daß die sogenannten chemischen Eigenschaften seine Aufmerksamkeit besonders auf sich gezogen haben; in dem Titel sind sogar die physikalischen Eigenschaften der Elemente nicht erwähnt, und wenn er einzig und allein schon zu Anfang die Existenz neuer Elemente vorauszusehen vermochte und zahlreiche Änderungen von Atomgewichten (die später experimentell bestätigt wurden) vorzusagen wagte, so kommt dies eben nur davon her,

¹ OSTWALD'S *Klassiker d. exakten Wissenschaften* S. 47 (Nr. 68.)

² MENDELEJEFF, *Journ. russ. phys. chem. Ges.* **21**, 232.

³ MENDELEJEFF, *Die Grundl. d. Chem.* (6. russ. Aufl.) S. 449.

daß er verstanden hatte, wie die chemischen Eigenschaften, wenn sie in ihren kleinsten Einzelheiten richtig gewürdigt und mit weiten Kriterien verglichen werden, leichter zu einem natürlichen Klassifikationssystem führen mußten, als die physikalischen Eigenschaften, welche damals, wie noch jetzt, mit der Natur der Atome, oder mit dem, was er Element nennt, weniger innig und direkt verbunden erscheinen. Mit der Zeit hat er zwar den physikalischen Eigenschaften eine immer wachsende Wichtigkeit beigelegt¹, und die späteren Studien haben gezeigt, daß man auch hieraus großen Vorteil ziehen konnte, besonders um das, was die chemischen Eigenschaften ins Licht gestellt hatten, zu stützen und zu bestätigen, aber doch ist gewiß, daß in der Systematik MENDELEJEFF's die chemischen Eigenschaften der Elemente, von denjenigen an, welche, wie das Atomgewicht (Verbindungsform), einer genauen Messung fähig sind, bis zu denjenigen, welche, wie die Basizität und das Verbindungsvermögen zum Wasserstoff sich hierzu nicht eignen, die erste Rolle spielen und man kann deshalb nicht begreifen, wie man, ohne dies zu berücksichtigen, diese Grundsätze bei Körpern anwenden wollte, die solche Eigenschaften noch nicht gezeigt haben.

Ganz kurz seien hier auch die Entwicklungen von FLAWITZKY² und THOMSEN³ berührt, die bei dem Vergleich der periodischen Änderungen der trigonometrischen Funktionen und speziell der Kotangente, mit den periodischen Änderungen der Eigenschaften der Elemente nicht nur an die Existenz von Elementen mit dem elektrischen Charakter Null und mit der Valenz Null, d. h. ohne Chemismus, geglaubt haben, sondern die dieselbe als möglich und für das periodische System als notwendig vorausgesagt haben und vermittelt dieser Elemente, zwischen den jetzigen Perioden eine intermediäre Gruppe gebildet haben.

MENDELEJEFF bemerkt, daß dieser Versuch unsere Aufmerksamkeit verdient,⁴ aber daß er keineswegs die Abwesenheit von intermediären Elementen z. B. zwischen Magnesium und Aluminium zum Ausdruck bringt, obschon dieser Abwesenheit oder dieser Unterbrechung eine wichtige Bedeutung zukommt. Mit anderen Worten, jede Periode enthält und muß enthalten

¹ OSTWALD'S *Klassiker d. exakten Wissenschaften* S. 41—42 (Nr. 38).

² *Z. anorg. Chem.* 11, 264.

³ *Ebenda* 9, 190. 283.

⁴ *Grundl. d. Chem.* (6. russ. Aufl.) S. 443—448.

nicht eine unendliche Anzahl Punkte, wie eine Linie, sondern nur eine bestimmte Anzahl, die den Werten der Atomgewichte entspricht.¹

Auch ist durch die Formel

$$e = a \cotg 2\pi \varphi(p),$$

in der e den elektrischen Charakter, a eine Konstante und $\varphi(p)$ irgend eine Funktion des Atomgewichtes bedeutet, wenn man die Funktion $\varphi(p)$ so unbestimmt läßt, eigentlich nicht mehr damit ausgesagt, als was wir ohnehin schon wissen. Das periodische System aber hat eine Tabelle mit doppeltem Eingang geliefert, wie die pythagorische Tabelle; die Gruppe ist durch die Grenzverbindungsform, die Serie durch das Atomgewicht gegeben. In dieser Tabelle könne infolgedessen jene Elemente keinen Platz finden, welche keine Verbindungsform geben und welche deshalb nicht mit den übrigen und unter sich durch die Beziehungen der Heterologie und der Homologie, wie alle bis jetzt bekannten, verbunden sein können.

Ich werde nicht die Frage an die Zukunft stellen, ob wir die Existenz von Elementen ohne Chemismus annehmen sollen; ich möchte nur daran erinnern, das MENDELEJEFF als Elemente diejenigen materiellen Bestandteile der einfachen und zusammengesetzten Körper, welche das physikalische und chemische Verhalten derselben bedingen,² bezeichnet und daß sein System sich auf solche materiellen Komponenten bezieht. Wenn die Zukunft beweisen wird, daß die neuen Komponenten der atmosphärischen Luft Elemente sind, und zwar in dem obigen Sinne, so wird sie sehr wahrscheinlich auch durch die angebrachten Änderungen zeigen, was für einen Platz jene Komponenten in dem System einnehmen sollen; oder wenn die Zukunft uns bestätigen wird, daß jene Komponenten ohne Chemismus sind, so wird es alsdann nötig sein, zu anderen Klassifikationsbegriffen zu greifen, ein ganz anderes System vorzuschlagen, in welchem die chemischen Eigenschaften nicht berücksichtigt werden und welches vollständig auf die physikalischen Eigenschaften und auf die Atomgewichtsgrößen der Elemente gegründet ist. Es wird sich also um eine neue Beziehung handeln, von welcher nichts vorausgesagt werden kann.

MENDELEJEFF's System wird hingegen immer dazu fähig sein,

¹ *Journ. russ. phys. chem. Ges.* 21, 240.

² OSTWALD's *Klassiker d. exakten. Wissensch.*, S. 41 (Nr. 68.)

die Eigenschaften der Elemente, für welche es ausgedacht worden ist, logisch zu verknüpfen und dann Analogien und Unterschiede gut hervortreten lassen. Damit ist nicht ausgeschlossen, daß auch in dieses System Verbesserungen eingeführt werden können, indem man seine Grundlagen entwickelt und seine Schlußfolgerungen ausdehnt; man darf sogar hoffen, daß es bald in der Lage sein wird, Sachen zu erklären und vorauszusehen, welche, es vorläufig nicht erklärt und voraussieht, wie z. B. die gewichtige Thatsache, daß ihrem allgemeinen Verhalten nach ganz verschiedene Elemente sich sehr ähneln können, sobald sie in derselben Kombinationsform erscheinen, eine Thatsache, welche schlecht interpretiert, eine Reihe sehr schwerer Fehler in die Systematik eingeführt und darin erhalten, und welche den Begriff der Analogie verfälscht hat. So z. B. existiert zwischen Chrom und Vanadin in den Formen VX_2 und VX_3 gewiß eine größere Analogie als zwischen Vanadin und Tantal in ihrer für die Gruppe charakteristischen Grenzform RX_5 , und doch sind diese Elemente homolog und jene heterolog. Ferner unterliegt es keinem Zweifel, daß die Cupro- und die Mercuroverbindungen, sowie auch die Cupri- und Mercurverbindungen viele Ähnlichkeiten unter sich aufweisen; während aber das Kupfer Verbindungen von einer höheren Form als RX_2 (Kupfersäure) geben kann, vermag dies das Quecksilber nicht. Folglich zeigen diese zwei Metalle Unterschiede in der Grenzform, und man könnte sie daher in einer natürlichen Klassifikation nicht in dieselbe Familie zusammenstellen, wie es auch ausgezeichnete Forscher thun möchten, die darin eine Einwendung gegen das periodische System zu finden glauben. Es ist einleuchtend, daß die Verbindungsform eine entscheidende Ursache der Analogie unter verschiedenen Elementen ist, aber andererseits haben nicht alle Protoxyde RO und nicht alle Sesquioxyde R_2O_3 u. s. w. eine ähnliche Funktion, so daß die Verbindungsform entweder nicht die einzig entscheidende Ursache der Analogie darstellt oder es sich um eine Reihe von Verbindungen handelt, welche sich nach einer uns unbekannten Regel allmählich ändern, in der Weise, daß wir nur die Analogie unter benachbarten Gliedern zu erkennen vermögen. Diese und andere sehr wichtige Fragen können entschieden werden, ohne daß man sich von den Grundbegriffen und Definitionen MENDELEJEFF's zu entfernen braucht, aber man darf nicht von Zurückweisung oder Widerlegung dieses Systems sprechen, weil es nicht fähig ist, Körper einzureihen, welche nach der Definition des Elements darin keinen Platz finden können.

Was man für die Bestandteile der atmosphärischen Luft gesagt hat, kann man auch für das Helium wiederholen, und die zukünftigen Versuche werden beweisen, daß man entweder zu große Eile hatte, solche Substanzen als Elemente zu bezeichnen, oder sie werden uns die Existenz von Substanzen zeigen, welche man, um Verwechslungen vorzubeugen, durch einen anderen Namen von den chemischen Elementen unterscheiden muß, wenn man will, daß die Worte eine genaue und scharfe Bedeutung haben.

Ich möchte zum Schluß überhaupt hervorheben, daß von allen denjenigen, welche eine Klassifikation der Elemente vorgeschlagen haben, und auch unter denjenigen, welche als Begründer des periodischen Systems angesehen werden, nur MENDELEJEFF schon von seiner ersten Abhandlung an es für nothwendig erachtet hat,¹ den Begriff von Element deutlich zu entwickeln und ihn von demjenigen eines einfachen Körpers scharf zu unterscheiden; ferner daß er in allen seinen späteren Veröffentlichungen immer mit Klarheit und Nachdrücklichkeit darauf gedrungen hat. Für sein System, das sich auf diesen Grundbegriff stützt, ist folglich die von mir ausgesprochene Frage berechtigt und kann nur auf eine einzige Antwort warten.²

¹ OSTWALT's *Klassiker d. exakten. Wissensch.*, S. 27 (Nr. 68.)

² Während mein Freund Prof. NASINI früher der Ansicht war, daß das Argon mit dem Atomgewicht 20 nach dem Fluor kommen sollte und meinte, das periodische System MENDELEJEFF's wäre *completamente demolito se l'argo avesse il peso atomico 40* (*Atti del R. Istituto Veneto* 6, 705, Marzo 1895), nennt er jetzt *forse inutili i conati per applicare all'argo e agli elementi inattivi la legge periodica, giacché mancando essi della proprietà fondamentale su cui il sistema stesso è basato, quello di dare origine a combinazioni, potrebbero benissimo non rientrare in un quadro, che presuppone come linea fondamentale la forma di combinazione* (*Gazz. chim. ital.* [1898] 28a, 82.) Der Zweifel, welcher in dem Geist eines ausgezeichneten Forschers nach dreijährigen experimentellen Studien über den Gegenstand (welcher zu der wahrscheinlichen Entdeckung des Coroniums geführt hat, *Rend. Acad. Line. Roma.* [1898] 6, 73.) entstanden ist, hat mich bewogen, meine Überzeugung auszusprechen, welche sich nach der Entdeckung des Argons bei mir allmählich gebildet hat.

Florenz, Pharm.-chem. Laboratorium d. k. Istituto di Studi Superiori.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. September 1898.

Über das Hydrat des Titantrichlorids.

Von

E. POLIDORI.¹

EBELMENN war der erste, welcher das wasserfreie Titantrichlorid dargestellt hat.² Lange Zeit nachher haben FRIEDEL und GUÉRIN dieselbe Verbindung in Lösung erhalten, indem sie das Titantrichlorid mit molekularem Silber im Rohr einige Stunden auf 180° erhitzten und die erhaltene Reaktionsmasse mit Wasser behandelten.³ Zwanzig Jahre später nahm GLATZEL die Versuche von WEBER wieder auf und studierte die Einwirkung der Säuren auf metallisches Titan; er fand, daß dieses sich in Salzsäure zu einer violetten Flüssigkeit auflöst, welche, vorsichtig eingedampft, ein grünes, in Wasser mit violetter Farbe unvollständig lösliches Salz liefert. GLATZEL gab diesem Chlorid die Formel $\text{TiCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, aber die Analysen sind unter einander wenig übereinstimmend.⁴ Später hat v. d. PFORDTEN durch Vermischung von TiCl_4 mit konzentrierter Salzsäure und Behandlung der Lösung mit Natriumamalgam ein violettes krystallinisches Pulver von Titantrichlorid erhalten, das er nicht analysierte.⁵

Ich habe versucht, zu sehen, ob das Titantrichlorid ein Hydrat mit 6 Molekülen Krystallwasser, analog denjenigen des Chrom- und des Vanadintrichlorids, zu geben vermag. Zu diesem Zweck habe ich das Titantrichlorid in 30% iger Salzsäure gelöst und die entstandene Lösung mit dem negativen Pol eines elektrischen Elementes reduziert, indem ich als positive Elektrode ein Kohlenstäbchen anwandte. Die intensiv violett gefärbte Flüssigkeit wurde durch Glaswolle filtriert und unter Abkühlung mit Salz und Schnee mit einem Strom trockenen Salzsäuregases behandelt. Man hat somit einen krystallinischen Niederschlag erhalten, der auf Thon gestrichen über Kalk getrocknet wurde.

Das so erhaltene krystallinische Titantrichlorid ist violett gefärbt,

¹ Ins Deutsche übertragen von A. MIOLATI.

² *Ann. Chim. Phys.* [3] **20**, 386.

³ *Compt. rend.* **81**, 890.

⁴ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **9**, 1832.

⁵ *Ann. Chem.* **237**, 217.

äußerst leicht löslich in Wasser, fast zerfließlich. An trockener Luft oxydiert es sich sehr langsam und wird weiß; sehr rasch dagegen an feuchter Luft. Die Lösungen sind violett; sind sie neutral, so entfärben sie sich nach und nach und lassen normale Titan-oxychloride ausfallen; sind sie dagegen sauer, so bleiben sie längere Zeit gefärbt, und bei der Entfärbung trüben sie sich nicht. Die genannten Lösungen wirken energisch reduzierend; mit Ammoniak werden sie schwarz gefällt, der Niederschlag wird an der Luft aber bald blau und nach und nach weiß.

Dieses krystallinische Titanchlorid enthält viel Wasser. Seine quantitative Analyse wurde in folgender Weise ausgeführt: Das Titan und das Chlor wurden in derselben Portion Substanz bestimmt; man behandelte ihre wässerige Lösung zuerst in der Wärme mit einigen Tropfen Salpetersäure, und zu der entfärbten Flüssigkeit fügte man dann einen sehr kleinen Überschufs Ammoniak hinzu. Man sammelte und wog die ausgeschiedene Titansäure, und in dem zuerst mit Salpetersäure angesäuerten Filtrat bestimmte man durch Silbernitrat das Chlor. Behufs Bestimmung des Wassers wurde eine andere Portion der Substanz im Glasrohr mit calcinierter Soda erhitzt und die entwickelten Dämpfe durch in Schwefelsäure getränkte Bimssteinstücke aufgefangen.

I.	0.4760 g	Substanz	gaben	0.1479 g	TiO ₂	und	0.7840 g	AgCl.
II.	0.8088 g	„	„	0.2482 g	„	„	1.3157 g	„
III.	0.8512 g	„	„	0.2634 g	„	„	1.3777 g	„
IV.	0.5429 g	„	„	0.2201 g	H ₂ O.			
V.	0.6830 g	„	„	0.2839 g	„			

Daraus berechnet man:

Gefunden:

			I.	II.	III.	IV.	V.
Ti	= 48	18.29 %	18.63	18.41	18.56	—	—
Cl ₃	= 106.5	40.57 „	40.73	40.24	40.04	—	—
6H ₂ O	= 108	41.14 „	—	—	—	40.54	41.56

$\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 262.5$ 100.00 %

Die erhaltenen Zahlen lassen keinen Zweifel darüber, daß die analysierte Verbindung die Formel $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ besitzt, d. h. das Titan in der Verbindungsform TiX_3 gleicht dem Chrom und dem Vanadium, wenn beide in derselben Verbindungsform vorkommen, und speziell auch in seinem hydrierten Chlorid.

Florenz, Pharmax.-chem. Laborator. des Istituto di Studi Superiori.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. September 1898.

Über Sulfocyandoppelsalze des Vanadins mit Alkalimetallen.

Von

A. CIOCI.¹

In einer im vorigen Juli veröffentlichten Abhandlung² über die Verbindungen des Vanadin der Form VX_3 haben die Herren J. LOCKE und G. H. EDWARDS auch das Kaliumvanadinsulfocyanat, $V(SCN)_3 \cdot 3KSCN \cdot 4H_2O$ beschrieben. Da ich seit langer Zeit mit dem Studium der Sulfocyandoppelsalze des Vanadins mit den Metallen beschäftigt bin, so erachte ich es für zweckmäßig, die bis jetzt erzielten Resultate zu veröffentlichen, indem ich mir vorbehalte, den Gegenstand weiter zu untersuchen.

Kaliumvanadinsulfocyanat, $V(SCN)_3 \cdot 3KSCN \cdot 4H_2O$.

Um dieses Salz darzustellen, habe ich Vanadinsäureanhydrid mit Schwefelsäure, im Verhältniß von $V:SO_3$ zusammengerührt, fügte dann schweflige Säure hinzu und erhitzte auf dem Wasserbad. Nachdem die überschüssige schweflige Säure verjagt war, wurde die Flüssigkeit durch den negativen Pol eines Elementes so lange reduziert, bis sie grün geworden war und durch Kalilauge grün ausfiel, hierauf habe ich die berechnete Menge Kaliumrhodanat hinzugefügt und die erhaltene Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft.

Die erhaltene Masse wurde mit 95%igem Alkohol extrahiert, um den größten Teil des Kaliumsulfats zu entfernen, die Lösung wieder eingedampft und mit Alkohol von neuem ausgezogen und diese Operation zweimal angestellt, um ein sulfatfreies Produkt zu erhalten. Die Substanz wurde schließlich aus Wasser umkrystallisiert.

¹ Ins Deutsche übertragen von A. MIOLATI.

² Amer. Chem. Journ. 20, Nr. 7.

Das Kaliumvanadinsulfocyanat stellt angehäuften, lebhaft roten Krystalle mit wechselnden Reflexen dar; ihr Pulver ist dunkelrot. Es krystallisiert aus wässerigen, ziemlich konz. Lösungen mit vier Molekülen Wasser, die es beim Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum, oder beim vorsichtigen Erhitzen auf 100° langsam verliert. In wasserfreiem Zustand ist es okerartig. Bei 110° fängt es an, sich unter Aufblähen zu zersetzen, nachher schmilzt es und läßt endlich nach dem Glühen eine schwarze Masse zurück, welche größtenteils aus mehr oder weniger reduzierter Vanadinsäure besteht. Es ist in Wasser äußerst leicht löslich; anfangs ist die Lösung braunrot, nach einiger Zeit wird sie aber grün. Erwärmt man diese Lösung, so wird sie wieder braunrot. Es ist endlich in Alkohol mit grüner Färbung löslich, ebenfalls mit grüner Farbe, aber wenig, in Äther.

Sowohl die frisch bereiteten, als auch die lange gestandenen Lösungen von Kaliumvanadinsulfocyanat geben mit Ammoniak, mit den Hydraten und Karbonaten der Alkalien und der alkalischen Erden, sowie mit dem Schwefelammonium einen Niederschlag von $V(OH)_3$, welcher sehr bald braun wird.

Sie werden durch die Magnesium-, Zink-, Cadmium-, Mangan-, Kobalt-, und Nickelsalze nicht gefällt; nach Ansäuern mit Salzsäure färben sie die Eisenoxydsalze blutrot und die entstandene Färbung wird vom Äther aufgenommen. Mit Kupfersulfat geben sie einen schwarzen Niederschlag und mit Mercuronitrat einen grauen; beide Niederschläge werden nach einiger Zeit weiß. Mit Bleiacetat findet nach längerer Zeit eine weiße Fällung statt; mit Silbernitrat eine rotbraune, welche nachher in violett und grau übergeht und durch Ammoniak schwarz wird.

Ich habe die quantitative Analyse des Kaliumvanadinsulfocyanats ausgeführt, indem ich das Wasser, das Kalium, das Vanadin und den Stickstoff bestimmt habe. Das Wasser wurde durch Gewichtsverlust beim Stehen der Substanz im Vakuum über Schwefelsäure (II) oder im Wassertrockenschrank (I) bestimmt. Um das Kalium zu bestimmen, habe ich zuerst das Vanadin durch Baryumkarbonat gefällt (I),¹ alsdann das gelöste Baryum durch Schwefelsäure entfernt, und aus dem Filtrat das Kalium als Sulfat erhalten und gewogen. Das Vanadin wurde durch eine $\frac{1}{10}$ -norm. Kaliumpermanganatlösung bestimmt.

¹ A. PICCINI, „Über die Alaune des Vanadinsesquioxids“ (*Z. anorg. Chem.* 13, 442).

I. 0.3431 g Substanz verloren 0.0419 g Wasser und entfärbten 5.8 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. KMnO_4 -Lösung.

II. 0.3979 g Substanz verloren 0.0490 g Wasser.

III. 0.5344 g Substanz entfärbten 9 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. KMnO_4 -Lösung.

IV. 0.4490 g Substanz gaben 0.2008 g K_2SO_4 und entfärbten 7.5 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. KMnO_4 -Lösung.

V. 0.1677 g Substanz gaben 21 ccm Stickstoff bei 20° und 753.5 mm, entsprechend 0.0238 g.

Daraus erhält man:

Berechnet:			Gefunden:				
			I.	II.	III.	IV.	V.
V	= 51	8.67 %	8.62	—	8.59	8.52	—
K ₃	= 117	19.90 „	—	—	—	20.05	—
C ₆	= 72	12.25 „	—	—	—	—	—
N ₆	= 84	14.29 „	—	—	—	—	14.19
S ₆	= 192	32.65 „	—	—	—	—	—
4H ₂ O	= 72	12.24 „	12.21	12.31	—	—	—
$\text{V}(\text{SCN})_3 \cdot 3\text{KSCN} \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 588$			100.00 %				

SPERANSKI, in seiner Abhandlung¹ über das Chromsulfocyanat und das Kaliumchromosulfocyanat, das er als ein komplexes Salz betrachtet, giebt für das Kaliumchromosulfocyanat die Werte der molekularen Gefrierpunktserniedrigung, welche sich denjenigen, welche man für ein komplexes Salz berechnen würde, nähern.

Ich habe auch, wie SPERANSKI, das Verhalten des Kaliumvanadinsulfocyanats durch die kryoskopische Methode untersucht und dabei die folgenden Werte erhalten:

Wasserfreie Substanz in 100 Teilen Wasser:	Gefrierpunkts- erniedrigung:	Molekulare Erniedrigung für die Formel $\text{V}(\text{SCN})_3 \cdot 3\text{KSCN}$ berechnet:
0.3270	0.115 ⁰	181.48
0.4822	0.160 ⁰	171.21
0.9014	0.270 ⁰	154.54
1.6758	0.490 ⁰	150.88
3.3320	0.920 ⁰	142.47
3.4278	0.940 ⁰	141.49

Aus den erhaltenen Werten, wie übrigens auch aus den chemischen Reaktionen, folgt, daß das Kaliumvanadinsulfocyanat das Verhalten eines Doppelsalzes zeigt und daß es in verdünnter wässeriger Lösung fast vollständig gespalten wird. Die von mir untersuchten Lösungen waren gleich vor dem Versuch bereitet. Aus

¹ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 28, 333.

der Vergleichung obiger Werte mit denjenigen, welche SPERANSKI für das Kaliumchromosulfocyanat erhalten hat, sieht man gleich, daß die wässerigen Lösungen der beiden Salze sich in einer ganz verschiedenen Weise verhalten. Das Kaliumchromosulfocyanat kann als ein komplexes, von der Chromosulfocycansäure abgeleitetes Salz betrachtet werden, während das Kaliumvanadinsulfocyanat als ein Doppelsalz angesehen werden muß. Die von SPERANSKI erhaltenen Werte waren folgende:

Wasserfreies Salz in 100 Teilen Wasser:	Gefrierpunkts- erniedrigung:	Molekulare Erniedrigung für die Formel $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{K}_3$ berechnet:
0.4174	0.055°	80.52
0.6221	0.090°	74.83
1.068	0.145°	67.79
2.078	0.255°	63.49
4.119	0.485°	60.90
4.194	0.490°	60.44

Die Reaktionen, welche das Chromsalz zeigt, entsprechen vollkommen dem Verhalten eines komplexen Salzes.

Ammoniumvanadinsulfocyanat, $\text{V}(\text{SCN})_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{SCN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Um dieses Salz zu bereiten, habe ich die Methode befolgt, welche ich für das entsprechende Kaliumsalz angewandt habe, d. h. ich habe zu einer Lösung von schwefelsaurem Vanadinsesquioxyd die berechnete Menge Ammoniumsulfocyanat hinzugefügt, durch Alkohol das gebildete Ammonsulfat entfernt und das Salz endlich aus Wasser umkrystallisiert.

Das Ammoniumvanadinsulfocyanat stellt angehäuften, dunkelgrünen, fast schwarzen Krystalle dar, die ein wechselndes Farbenspiel besitzen. In gepulvertem Zustande ist es blutrot. Es krystallisiert aus sehr konzentrierten Lösungen mit 4 Molekülen Wasser, welche es im Vakuum über Schwefelsäure verliert. Wasserfrei ist es okerartig. Über 100° erhitzt, verhält es sich wie das entsprechende Kaliumsalz. Es ist in Wasser äußerst leicht mit rotbrauner Farbe löslich, die Lösung geht beim Stehen ins Grüne über, nimmt aber beim Erhitzen die ursprüngliche Farbe wieder an.

Die Lösungen von Ammoniumvanadinsulfocyanat entwickeln mit Alkali Ammoniak und lassen einen bald braun werdenden Niederschlag von $\text{V}(\text{OH})_3$ ausfallen. Mit den anderen Reagentien verhalten sie sich wie die Lösungen des entsprechenden Kaliumsalzes.

Bei der quantitativen Analyse des Salzes habe ich das Wasser, das Vanadin, das Ammoniak und den Stickstoff bestimmt. Das Ammoniak wurde durch Kali verdrängt, durch Salzsäure absorbiert und das gebildete Salmiak gewogen. Das Wasser habe ich aus dem Gewichtsverlust der Substanz beim Erhitzen auf 100° (I) oder beim Stehen im Vakuum über Schwefelsäure (II) bestimmt. Das Vanadin wurde durch $\frac{1}{10}$ -norm. Kaliumpermanganatlösung ermittelt. Die erhaltenen Resultate waren die folgenden:

I. 0.2115 g Substanz verloren 0.0286 g H₂O und entfärbten 4.05 ccm KMnO₄-Lösung.

II. 0.3524 g Substanz verloren im Vakuum über Schwefelsäure 0.0476 g H₂O.

III. 0.4247 g Substanz entfärbten: a) 8.15 ccm, b) 8.17 ccm $\frac{1}{10}$ -normale KMnO₄-Lösung.

IV. 0.1383 g Substanz gaben 30.5 ccm Stickstoff bei 760 mm und 27.6° entsprechend 0.0335 g Stickstoff.

V. 0.4750 g gaben 0.1442 g Ammoniumchlorid.

Daraus berechnet man

	Berechnet:		Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	V.	
V	= 9.71	9.77	—	a) 9.78 b) 9.81	—	—	
3NH ₄	= 10.28	—	—	—	10.21	—	
9N	= 24.00	—	—	—	—	24.22	
4H ₂ O	= 13.72	13.52	13.51	—	—	—	

Das Verhalten des Ammoniumvanadinsulfocyanats gegenüber den Reagentien ist gleich demjenigen eines Doppelsalzes, welches in seine Komponenten gespalten ist. Das wird auch durch sein kryoskopisches Verhalten bestätigt, wie die hier mitgeteilten Zahlen zeigen:

Wasserfreies Salz in 100 Teilen Wasser:	Gefrierpunkts- erniedrigung:	Molekulare Erniedrigung für die Formel V(SCN) ₃ ·3NH ₄ SCN berechnet:
0.4444	0.180°	183.4
0.7290	0.290°	180.2
1.1676	0.455°	176.5
1.4519	0.555°	173.1
2.0399	0.755°	167.6

Für das Ammoniumchromosulfocyanat erhält man Zahlen, welche mit den für die Formel des komplexen Salzes, Cr(SCN)₆(NH₄)₃, berechneten sehr gut übereinstimmen. Ich behalte mir vor, dieselben zu veröffentlichen, sobald ich die Bestimmungen wiederholt haben werde.

Natriumvanadinsulfocyanat, $V(SCN)_3 \cdot 3NaSCN \cdot 12H_2O$.

Zu einer Lösung von schwefelsaurem Vanadinsesquioxyd habe ich die berechnete Menge Natriumsulfocyanat hinzugefügt, das ich aus Rhodanammonium durch Ätznatron dargestellt hatte. Das entstandene Natriumsulfat wurde durch Alkohol eliminiert und das Doppelsalz aus Wasser umkrystallisiert.

Das Natriumvanadinsulfocyanat stellt grofse, granatrote, krystallinische Tafeln dar; man kann es auch in ebenfalls granat-roten, krystallinischen Blättchen erhalten, die ein schönes wechseln-des Farbenspiel besitzen. Die ersten krystallisieren aus äufserst konzentrierten Lösungen, die zweiten aus syrupdicken, übersättigten Lösungen: beide Modifikationen enthalten 12 Moleküle Wasser. Versucht man es zu pulverisieren, so erhält man eine teigige Masse, weil das sehr hygroskopische Salz aus der Luft die Feuchtigkeit anzieht.

Bei 100° oder im Vakuum über Schwefelsäure verliert es sein Krystallwasser, in welchem es bei 68° schmilzt. In wasserfreiem Zustande ist es ebenfalls okerartig. Bei 110° zersetzt es sich wie die schon früher beschriebenen analogen Salze, und gegenüber den Lösungsmitteln und den Reagentien verhält es sich genau wie jene.

Ich habe die quantitative Bestimmung des Vanadins, des Kohlenstoffes, des Wassers, des Natriums ausgeführt und dabei die folgenden Resultate erhalten:

- I. 0.6462 g Substanz entfärbten 9.5 ccm einer $\frac{1}{10}$ -norm. $KMnO_4$ -Lösung.
- II. 0.4124 g Substanz entfärbten 6.08 „ „ „ „
- III. 0.3540 g Substanz gaben 0.1087 g Na_2SO_4 .
- IV. 0.4258 g Substanz gaben 0.1681 g CO_2 und 0.1368 g H_2O .

(Letzteres hatte saure Reaktion.)

V. 0.2600 g Substanz gaben 27.2 ccm Stickstoff bei 762 mm und 21.5° entsprechend 0.0315 g Stickstoff.

VI. 0.2142 g Substanz gaben 22 ccm Stickstoff bei 763 mm und 15.4° , entsprechend 0.0261 g Stickstoff.

VII. 0.5422 g Substanz verloren im Vakuum über Schwefelsäure 0.1713 g H_2O und entfärbten 8.15 ccm einer $\frac{1}{10}$ -norm. $KMnO_4$ -Lösung.

Aus obigen Daten berechnet man:

Berechnet:			Gefunden:						
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
V	= 51	7.45 %	7.47	7.51	—	—	—	—	7.63
3Na	= 69	10.09 „	—	—	9.94	—	—	—	—
6C	= 72	10.53 „	—	—	—	10.75	—	—	—
6S	= 192	28.07 „	—	—	—	—	—	—	—
6N	= 84	12.28 „	—	—	—	—	12.15	12.20	—
12H ₂ O	= 216	31.58 „	—	—	—	32.12	—	—	31.47
$V(SCN)_3 \cdot 3NaSCN \cdot 12H_2O = 684$			100.00						

Ich habe auch für die Lösungen des Natriumvanadinsulfocyanats die Gefrierpunktserniedrigungen bestimmt; die erhaltenen Resultate folgen hier:

Wasserfreies Salz in 100 Teilen H_2O :	Gefrierpunkts- erniedrigung:	Molekulare Erniedrigung für die Formel $V(SCN)_3 \cdot 3NaSCN$ berechnet:
1.1141	0.360°	151.23
1.9686	0.640°	152.15
2.6501	0.845°	149.22
4.7654	1.460°	143.39

Diese Zahlen entsprechen dem Verhalten eines Doppelsalzes, das dem Natriumvanadinsulfocyanat zukommt. Sie bleiben konstant, auch nachdem die Lösungen einige Zeit gestanden haben.

Es muß bemerkt werden, daß, während das Kalium- und das Ammoniumvanadinsulfocyanat in ihrer Zusammensetzung, ihren physikalischen Eigenschaften u. s. w. genau den analogen Chromsalzen entsprechen, das Natriumvanadinsulfocyanat eine verschiedene Anzahl Krystallwassermoleküle enthält, als das mit 7 Molekülen Krystallwasser von ROESLER beschriebene entsprechende Chromsalz.¹ Da ich von dieser Verschiedenheit gar nicht überzeugt war, stellte ich das Natriumchromsulfocyanat aufs neue dar und analysierte dasselbe wieder.

Natriumchromsulfocyanat, $CrNa_3(CSN)_6 \cdot 12H_2O$.

Das Natriumchromsulfocyanat wurde von ROESLER durch Einwirkung von Rhodannatrium, das er aus Rhodanammonium und Soda bereitet hatte, auf eine Lösung von Chromsulfat dargestellt; das entstandene Salz wurde aus Alkohol umkrystallisiert.

Ich habe das Salz in analoger Weise dargestellt, jedoch habe ich nach Entfernung des Natriumsulfats durch Alkohol das Doppelsalz aus Wasser umkrystallisiert. Aus den sehr konzentrierten Lösungen habe ich stets hellrote, krystallinische Tafeln mit 12 Molekülen Krystallwasser erhalten, die sie im Vakuum über Schwefelsäure oder im Trockenschrank bei 100° verlieren. Auch dieses Salz ist zerfließlich. In wasserfreiem Zustande ist es purpur-violett. Es zersetzt sich bei 110°. Es ist ferner in Wasser äußerst leicht löslich, die

¹ ROESLER, „Über einige Chromschwefelcyanverbindungen“ (*Lieb. Ann.* 141, 189).

Lösung ist rot-violett, sie wird aber mit der Zeit, wenn sie hinlänglich verdünnt ist, grün; bei der Erwärmung nimmt sie jedoch ihre ursprüngliche Farbe wieder an. Gegenüber den Reagentien verhält es sich wie das entsprechende Kaliumsalz.¹

Die Analyse des Natriumchromsulfocyanats wurde vollständig ausgeführt, indem ich auch die Sulfocyangruppe durch die Methode VOLHARD's nach Entfernung des Chroms durch Ammoniak bestimmte.

Die Resultate sind die folgenden:

I. 0.7009 g Substanz gaben 0.0802 g Cr_2O_3 ; das Filtrat und das Waschwasser wurden auf 500 ccm gebracht und 15 ccm einer $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 -Lösung verbrauchten a) 122.1 ccm, b) 122 ccm jener Lösung.

II. 0.7736 g Substanz gaben 0.0881 g Cr_2O_3 .

III. 1.0213 g „ „ 0.1153 g Cr_2O_3 .

IV. 0.7205 g Substanz verloren im Vakuum auf Schwefelsäure 0.2253 g Wasser und gaben 0.0833 g Cr_2O_3 . Das Filtrat und das Waschwasser wurden auf 500 ccm gebracht; 119.1 ccm dieser Lösung fällten 15 ccm einer $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung und 350 ccm derselben Lösung gaben 0.1612 g von Na_2SO_4 .

V. 0.8994 g Substanz verloren im Heizwassertrockenschrank 0.2827 g Wasser.

Daraus berechnet man

Berechnet:			Gefunden:				
			I.	II.	III.	IV.	V.
Cr	= 52	7.59 %	7.83	7.79	7.72	7.91	—
3Na	= 69	10.06 „	—	—	—	10.33	—
6SCN	= 348	50.82 „	a) 50.82 b) 50.86	—	—	50.69	—
12H ₂ O	= 216	31.53 „	—	—	—	31.27	31.41
<hr/>							
$\text{CrNa}_3(\text{SCN})_6$	= 685	100.00					

Aus diesen meinen Versuchen folgt, daß das Natriumchromsulfocyanat analog dem entsprechenden Vanadinsalz, aus Wasser mit 12 Molekülen Krystallwasser krystallisiert. Man versteht leicht, wie ROESLER es mit wenigem Wasser erhielt, da dieser Forscher statt des reinen Wassers alkoholische Flüssigkeiten anwandte. Übrigens sind auch die von ihm mitgeteilten Analysen sehr wenig übereinstimmend und beweisen, daß das von ihm erhaltene Produkt nicht ganz rein war.

Die chemischen Reaktionen, sowie auch die kryoskopischen Bestimmungen beweisen, daß auch dieses Salz komplex ist. Die

¹ ROESLER und SPERANSKI, l. c.

bei den kryoskopischen Bestimmungen erhaltenen Werte sind die folgenden:

Wasserfreies Salz in 100 Teilen Wasser:	Gefrierpunkts- erniedrigung:	Molekulare Erniedrigung für die Formel $\text{Cr(SCN)}_2\text{Na}_3$ berechnet:
0.7132	0.100°	65.76
1.2738	0.185°	68.11
1.7462	0.250°	67.14
2.1405	0.300°	65.73
2.7540	0.390°	66.41
3.2763	0.470°	67.28
3.2763 (nach 48 Stunden)	0.840°	120.24

Diese Werte beweisen, daß das Natriumchromsulfocyanat (wie die analogen Kalium- und Ammoniumverbindungen) das Verhalten eines komplexen Salzes zeigt, wenn seine Lösungen frisch bereitet sind; bleiben aber die letzteren eine Zeit lang stehen, so wird das Salz nach einiger Zeit in seine Komponenten gespalten, indem es alsdann das Verhalten eines Doppelsalzes auch den chemischen Reagentien gegenüber aufweist.

Ich habe auch versucht, das Nickelvanadinsulfocyanat darzustellen, aber es ist mir nur gelungen, eine grünliche, syrupdicke Masse zu erhalten, welche auch nach längerer Zeit oder durch Abkühlen keine Krystalle abscheiden liefs. Es ist mir ebenfalls nicht gelungen, das Baryumvanadinsulfocyanat zu erhalten; statt dessen krystallisierte aus der Lösung das Baryumsulfocyanat und blieb in der Flüssigkeit das Vanadinsulfocyanat zurück.

Das einfache Vanadinsulfocyanat, das man aus Vanadinsesquioxysulfat und Rhodanbaryum erhält, stellt eine grüne, syrupöse Masse dar, aus welcher sich keine Krystalle abscheiden.

Aus den oben beschriebenen Versuchen kann man folgern:

1. Das Vanadin vermag in seiner Verbindungsform VX_3 mit dem Sulfocyanwasserstoff Verbindungen zu geben, welche analoge Zusammensetzung und wahrscheinlich auch analoge krystallinische Form wie die entsprechenden Chromverbindungen besitzen.

2. Während die Chromsulfocyanate, den Versuchen von SPERANSKI und mir zufolge, sich in wässriger Lösung wie komplexe Salze verhalten, werden die Sulfocyandoppelsalze des Vanadins mit den Alkalimetallen in wässriger Lösung wie die Doppelsalze gespalten.

Durch diese Versuche wird wiederum die Analogie zwischen

den Verbindungen VX_3 und CrX_3 bestätigt, und man kann die Verschiedenheit in dem Verhalten ihrer wässerigen Lösungen durch die Verschiedenheit der Atomgewichte der Elemente erklären; dieser Verschiedenheit ist es zuzuschreiben, daß das Vanadinsesquioxyd ein basischeres Oxyd als das Chromsesquioxyd ist ($V(OH)_3$ in KOH unlöslich, $Cr(OH)_3$ löslich) und folglich, daß es weniger fähig ist, mit Sulfocyanwasserstoff eine komplexe Säure zu bilden.

Ich habe diesen Teil meiner Versuche, welcher beim Erscheinen der Arbeit der Herren J. LOCKE und H. EDWARDS abgeschlossen war, veröffentlicht, weil die genannten Forscher versprochen haben, auf den Gegenstand zurückzukommen. Da ich weitere Versuche im Gange habe, so behalte ich mir vor, darüber mitzuteilen, und es wird mir erfreulich sein, wenn die Versuchsergebnisse der beiden amerikanischen Chemiker die von mir, unabhängig von ihnen und vor ihnen erhaltenen Resultate bestätigen und erweitern werden.

Florenz, Pharm.-chem. Laborat. des k. Istituto di Studi Superiori.

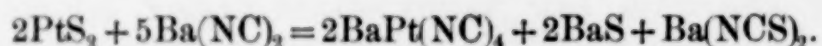
Bei der Redaktion eingegangen am 14. September 1898.

Baryumplatincyanür und iridiumfreies Platin.

Von

PAUL BERGSÖE.

Die bisher angegebenen Methoden zur Darstellung von Baryumplatincyanür, das zum grossen Teil den Ausgangspunkt für die übrigen Platincyanürverbindungen bildet, sind beschwerlich und geben eine unsichere quantitative Ausbeute. QUADRAT fällte Kaliumplatincyanüre — das sogenannte GMELIN'sche Salz — mit Cupridsulfat, wusch das gebildete geleeartige Kupfersalz aus und dekomponierte es mit einer kochenden Auflösung von Baryumhydroxyd. Hierdurch wurde Baryumplatincyanür gebildet, das man von dem ausgeschiedenen Kupferoxyd filtrierte. Auf dieselbe Weise stellte er Calcium- und Strontiumsalze dar. Die Entdeckung der Röntgenstrahlen lenkte wieder die Aufmerksamkeit auf diese Verbindungen und A. SCHERTEL¹ gab auch eine bessere Methode an. Nach derselben wird Baryumplatincyanür durch Auflösung des Platinsulfids in Baryumcyanid gebildet:



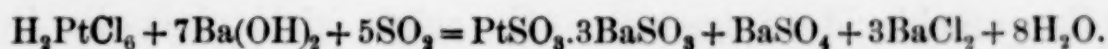
Das Filtrat von dem Platinsulfid, welches trotz Erwärmung nicht aufgelöst ist, enthält also zugleich Baryumsulfohydroxyd und Baryumrhodanid, von welchen das Salz durch Umkrystallisation gereinigt wird. Viel leichter werden die Doppelsalze der Platincyanüre von divalenten Platinverbindungen gebildet. LITTON und SCHNEDERMANN² haben ein schwer lösliches Doppelsalz zwischen Platinsulfit und Baryumsulfit von der Formel $2(3\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{PtSO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ untersucht und angegeben, das dieses Salz mit Kaliumcyanid Kaliumplatin-

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 1896, 204.

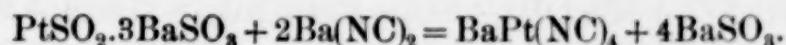
² „Über ein neues Platinoxidulsalz“ (Ann. Chem. Pharm. 42, 316).

cyanür und Natriumsulfit bildet. Da nun das entsprechende Baryumplatinsulfit in Wasser so gut wie unlöslich ist und deswegen quantitativ dargestellt werden kann, so liegt es nahe, dasselbe anzuwenden, um durch Behandlung mit Baryumcyanid Baryumplatin-cyanür darzustellen. Da das gleichzeitig gebildete Baryumsulfit unlöslich ist und deswegen leicht entfernt werden kann, bekommt man das Baryumplatin-cyanür in einer Auflösung frei von anderen Stoffen.

Durch die beiden untenstehenden Darstellungsweisen, die ich an keiner anderen Stelle als angegeben habe finden können, erhält man Baryumplatin-cyanür in einer so gut wie quantitativen Ausbeute. Die Bildung des erwähnten Doppelsalzes geht vor sich durch Reduktion von Wasserstoffplatinchlorid mit schwefliger Säure nach der Gleichung:



Das Doppelsalz wird in Baryumcyanid gelöst:

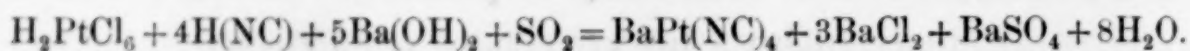


Die Darstellung ist folgende: 20 g Platin in Form von Wasserstoffplatinchlorid werden in 500 ccm Wasser aufgelöst und 250 g Baryumhydroxyd, aufgelöst in einem Liter warmem Wasser, hinzugesetzt. Während des Erwärmens wird schweflige Säure hinzugeleitet, das schwach gelbliche Doppelsalz scheidet sich als reichlicher Niederschlag aus; man fährt mit der Zuleitung der schwefligen Säure fort, bis deutlich saure Reaktion eingetreten ist. Der Kolben steht bis zum nächsten Tage und man setzt darauf Baryumhydroxyd zur alkalischen Reaktion hinzu. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit soll dann farblos sein; ist dieselbe gelb, so ist nicht alles Wasserstoffplatinchlorid reduziert und man muß wieder schweflige Säure und Baryumhydroxyd hinzusetzen. Darnach wird der Niederschlag auf einen Filter gebracht und ausgewaschen. Derselbe besteht aus dem besprochenen Doppelsalze, Baryumsulfat und Baryumsulfit.

Es wird mit einer Auflösung von Baryumcyanid digeriert, welche man sich dadurch verschaffen kann, daß man 90 g Baryumhydroxyd in 1 Liter Wasser auflöst und 9 g Cyanwasserstoff (in Wasser gelöst) zusetzt. Die Reaktion geht bereits in der Kälte vor sich, aber eine Stunde auf Wasserbad erhitzt wird der Niederschlag weniger voluminös und ist leichter auszuwaschen. Darauf leitet man Kohlensäure hinzu, indem man den Kolben auf dem Wasserbade

stehen läßt. Hierdurch wird der Überschufs von Cyanwasserstoff ausgetrieben und Baryumkarbonat gebildet. Nach Abkühlung wird von dem unauflöslichen Baryumsulfat Baryumsulfit und Baryumkarbonat filtriert und die Auflösung eingedampft. Nach der Abkühlung wird $\text{BaPt}(\text{NC})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ausgeschieden. Die Mutterlauge wird eingedampft und giebt bei Abkühlung wieder Krystalle. Auf diese Weise erhält man von 20 g Platin 49—50 g Baryumplatincyaur.

Einen Mangel hat die Methode, indem das Sulfitdoppelsalz so voluminös ist, daß eine Auswaschung durch Dekantierung unmöglich ist, wenn es sich um einigermaßen beträchtliche Mengen Platin handelt und eine Auswaschung auf einem Filter ziemlich lange Zeit in Anspruch nimmt. Dieser Umstand brachte mich auf den Gedanken, ob es nicht möglich sei, die beiden Prozesse zu einem zu vereinigen und darnach das Baryumplatincyaur durch Krystallisation vom Baryumchlorid zu trennen. Es zeigte sich, daß die Bildung von Baryumplatincyaur quantitativ vor sich ging nach der Gleichung:



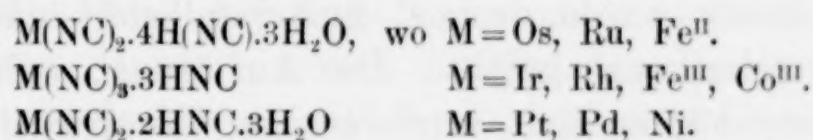
Man braucht also nur einer Auflösung von Wasserstoffplatinchlorid die berechnete Menge Baryumhydroxyd und Cyanwasserstoff hinzuzusetzen und darauf unter Erwärmung schweflige Säure zuzuleiten, bis die Flüssigkeit farblos ist.

Nachdem das Baryumsulfat von der warmen Auflösung filtriert und diese etwas eingedampft ist, scheidet sich beim Abkühlen Baryumplatincyaur aus, und zwar fast vollständig, da es in einer kalten Baryumchloridauflösung sehr schwer löslich ist.

Die nun gebräuchliche Darstellung von reinem Platin, nämlich durch Umkrystallisation von Natriumchlorid von einer 1%igen Natriumkarbonatauflösung, ist eine Verbesserung der Methode SCHNEIDER's. Dieser fand nämlich, daß man durch Kochen von Wasserstoffplatinchlorid mit Natriumoxyd und Reduzieren des Natriumhypochlorids mit Alkohol alle Platinmetalle, mit Ausnahme des Platin selbst, zu niederen Chlorverbindungen, die in der Auflösung bleiben, überführen könnte, wenn das Platin mit Ammoniumchlorid ausgeschieden wird. FINCKNER bildet Natriumplatinchlorid und krystallisiert dies von einer 1%igen Natriumkarbonatauflösung um. Hierbei bildet Iridium einen Niederschlag; es wird abfil-

triert und nach Abkühlung werden die ausgeschiedenen Krystalle auf einem Tuchfilter gewaschen. Der Prozess wird wiederholt, solange der erwähnte iridiumhaltige Bodensatz sich bildet. Diese Methoden, von denen die letztere in HERAEUS' Platinaffinerie in Hanau zur Darstellung von „chemisch reinem“ Platin benutzt wird, sind mit grosser Sorgfalt von F. MYLIUS und F. FOERSTER¹ untersucht worden. Die Arbeit wurde dadurch veranlaßt, daß man zu einigen Versuchen über VIOLLE's Lichteinheit grössere Mengen reinen Platins gebrauchte. Diese Forscher kamen zu dem Resultat, daß das durch die letzte Methode dargestellte Platin 99.99⁰/₁₀₀ enthielt, ein bisher unerreichtes Resultat.

Die grosse Leichtlöslichkeit des Natriumplatinchlorids muß doch bewirken, daß die Ausbeute bei dieser Methode eine verhältnismässig geringe bleibt, besonders da ja eine wiederholte Umkrystallisation notwendig ist. Man sollte meinen, daß die Doppelcyanide von Platinmetallen besonders günstige Bedingungen für eine Trennung durch gebrochene Krystallisation darböten. MARTIUS,² der die Doppelcyanide der Platinmetalle untersucht hat, hat nämlich gezeigt, daß diese nach der natürlichen Gruppierung der Platinmetalle in 3 Reihen aufgestellt werden können:



Die beiden ersten Gruppen sind isomorph mit beziehungsweise Ferro- und Ferridcyankalium. Er fand weiter, daß von einer Mischung von Baryumplatincyannür und Baryumiridiumcyanür zuerst die Platinverbindung und später die sehr leicht lösliche Iridiumverbindung auskrystallisierte. Da die beiden Salze sehr leicht von einander erkennbar waren, konnten die Krystalle sortiert werden. Die beiden Verbindungen wurden durch Kochen von Cuproplatincyannür und Cuproiridiumcyanür mit Baryumhydroxyd dargestellt.

Von allen Doppelsalzen des Platincyannürs eignet sich die Baryumverbindung am besten zur Reinigung durch Umkrystallisation, da dieselbe in 3—4 Teilen kochendem Wasser und ca. 30 Teilen kaltem Wasser löslich ist. Von allen Metallen trennt sich Iridium am schwersten vom Platin; um deswegen zu versuchen, ob es auf diesem Wege möglich sei, iridiumfreies Platin darzustellen,

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1892, 665.

² „Über einige Cyanverbindungen der Platinmetalle“ (*Lieb. Ann.* 117, 369).

und um zu untersuchen, in welchem Grade das Iridiumsalz bei der Umkrystallisation mitgerissen wird, habe ich auf dem chemischen Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt untenstehende Versuche und Analysen vorgenommen und bitte ich Herrn Prof. S. M. JÖRGENSEE dafür meinen besten Dank anzunehmen.

Zur quantitativen Bestimmung von Iridium neben Platin diene ein Farbenvergleich zwischen dem Kaliumplatinchlorid und einem Kaliumplatinchlorid mit bekanntem Iridiumgehalt. Eine sehr geringe Menge Iridium verändert nämlich die Farbe desselben sehr kenntlich, da Kaliumiridiumchlorid schwarz und Kaliumplatinchlorid blafsgelb ist. Die geringste Menge Iridium, die auf diese Weise bestimmt werden konnte, war 0.1 %. Die Platinauflösungen mit bekanntem Iridiumgehalte werden dargestellt, indem man einem bestimmten Quantum einer reinen Platinauflösung eine berechnete Menge einer 20 %igen Platiniridiumauflösung hinzusetzt. Diese waren in Büretten angebracht und auf folgende Weise dargestellt:

Die Platinauflösung: „Reines Platin“ war umgebildet zu Wasserstoffplatinchlorid, von diesem war mit schwefliger Säure und Baryumhydroxyd das erwähnte Baryumplatinsulfit dargestellt. Durch Auflösung desselben in Baryumcyanid wurde Baryumplatincyannür dargestellt, dieses wurde dreimal umkrystallisiert und aller Baryt mit Ammoniumkarbonat gefällt. Die Auflösung, welche also Ammoniumplatincyannür enthielt, wurde bis zur Trockenheit eingedampft, der Eindampfungsrest geglüht und 10 g des gebundenen Platinschwammes in Königswasser aufgelöst, bis zur Trockenheit eingedampft, aufgelöst und mit Chlörwasser gekocht. Hiervon wurde eine Wasserstoffplatinchloridauflösung hergestellt, von der jeder Kubikcentimeter $\frac{10}{250}$ g Platin enthielt.

Die Platiniridiumauflösung: Ich verwandte 5 g einer von HERAEUS in Hanau gelieferten Platiniridiumlegierung mit einem Gehalt von 20 % Iridium. Diese Legierung war dargestellt, indem genau 80 Teile reines Platin und 20 Teile reines Iridium zusammengeschmolzen waren. Da es sich zeigte, daß eine solche Legierung sich nicht in Königswasser auflösen liefs, wurde dieselbe außerdem mit dem 10 maligen eigenen Gewicht reinen Zinks legiert, indem man letzteres in einem Porzellantiegel schmolz, der Legierung ein wenig Ammoniumchlorid zusetzte und darauf eine halbe Stunde bis zur Rotglut erhitzte. Der Überschufs von Zink wurde in Salzsäure aufgelöst, und das feine Metallpulver liefs sich nun leicht und vollständig in Königswasser auflösen. Dieses wurde abgedampft,

und nun wurde wie früher mit Chlorwasser gekocht. Die Auflösung wurde zu einer Konzentration gebracht, bei welcher jeder Kubikcentimeter $\frac{4}{250}$ g Platin und $\frac{1}{250}$ g Iridium enthielt. Aus diesem wurde wieder eine Auflösung dargestellt, welche „ $\frac{1}{10}$ -normal“ war und von welcher jeder Kubikcentimeter also $\frac{4}{2500}$ g Platin und $\frac{1}{2500}$ g Iridium enthielt.

Von diesen drei Auflösungen können also andere mit bekanntem Iridiumgehalte hergestellt werden. Die letzte Auflösung wurde benutzt, wenn ein Iridiumgehalt zwischen 0.1—2 ‰ geschaffen werden sollte.

Es zeigte sich inzwischen, daß man, um einen genauen Vergleich zwischen den Farben der beiden Niederschläge vornehmen zu können, dafür sorgen mußte, daß diese unter absolut gleichen Umständen gefällt waren, d. h. Konzentration, Temperatur und die Menge der zum Fällern gebrauchten Kaliumchloridauflösung mußte jedesmal dieselbe sein.

Eine Analyse wurde folgendermaßen vorgenommen: Die Auflösung wurde zu einer Konzentration gebracht, die auf das genaueste der ersten Auflösung entsprach. Darauf wurde zunächst derselbe Rauminhalt absoluter Alkohol und unmittelbar darnach — ebenfalls derselbe Rauminhalt — gesättigte Kaliumchloridauflösung zugesetzt. Das Reagensglas wurde darnach fortgestellt, damit der Niederschlag sich sammeln konnte und dieser mit einer Farbenskala, aus ähnlichem Niederschlage mit 0.0—0.1—0.2 ‰ Iridium bestehend, verglichen, dargestellt von den obengenannten Auflösungen durch Fällung mit Kaliumchlorid nach Zusatz von Alkohol auf genau dieselbe Weise. Hierdurch konnten zwei Grenzen bestimmt werden, zwischen denen der Prozentinhalt lag, und durch Darstellung neuen Niederschlages mit einem Iridium innerhalb der gefundenen Grenzen konnten diese noch enger gezogen werden. Auf diese Weise konnte eine Platiniridiumanalyse in verhältnismäßig kurzer Zeit vollendet werden.

Wenn es sich um Analysen handelte, in denen der Iridiumgehalt so gering war, daß derselbe sich nicht durch diese Methode nachweisen liefs, also unter 0.1 ‰, benutzte ich das von DEVILLE und STASS angegebene Verfahren, daselbe, welches MYLIUS und FOERSTER zu den erwähnten Versuchen gebrauchten. Nach demselben wird das Platin mit seinem zehnfachen Gewicht an reinem Blei in einem Tiegel von Retortenkohle geschmolzen und in vier bis fünf Stunden auf einer Temperatur von ca. 1000° gehalten. Da

es unmöglich ist, sich eisenfreie Retortenkohle zu verschaffen und da dieselbe durch ihren Eisengehalt die Legierung verunreinigt und nach MYLIUS' und FOERSTER's Angaben leicht zu einer zu hohen Iridiumbestimmung Anlaß geben kann, gebrauchte ich einen Porzellantiegel und eine Atmosphäre von Leuchtgas. Die gebildete Bleilegierung wird nun mit ganz verdünnter Salpetersäure behandelt, bis die Luftentwicklung aufgehört hat. Die Bleinitratverbindung wird davon dekantiert und das Metallpulver mit ganz verdünntem Königswasser auf dem Wasserbade behandelt: 2 Vol. Salpetersäure, 8 Vol. Salzsäure und 90 Vol. Wasser. Hierdurch wird das Platin und der Rest des Bleis aufgelöst, während Iridium und Ruthenium zurückbleiben. Der Prozeß erfordert sieben Stunden. Um Spuren von Silikaten zu entfernen, welche vom Porzellantiegel herrühren konnten, wurde das zurückgebliebene Iridium, nachdem es auf einem Filter gesammelt worden war, zu wiederholten Malen mit Flußsäure gewaschen. Nachdem es getrocknet, verkohlt und bis zum Verbrennen der Kohle geglüht ist, wird es mit Leuchtgas reduziert und gewogen. Die Probe ist ungemein scharf; DEVILLE und STASS konnten 0.03% Iridium nachweisen. Da es sich bei den hier vorliegenden Analysen um Bestimmung von rein minimalen Mengen handelte, nahm ich keine Trennung von Iridium und Ruthenium vor, sondern bestimmte alles nach dem ersteren.

Das zur Legierung angewandte Blei muß absolut rein sein; ich stellte dasselbe durch Reduktion von Bleikarbonat mit Kaliumcyanid her. Ersteres war durch Fällern von Bleiacetat mit Schwefelsäure gebildet, das Bleisulfat wurde ausgewaschen und mit Ammoniumkarbonatauflösung gekocht. Die Präparationen und die darauf folgenden Analysen führte ich folgendermaßen aus:

40 g Platin mit Spuren von Iridium wurden noch mehr mit 0.25 g Iridium verunreinigt, in Königswasser aufgelöst, abgedampft und in 1 Liter Wasser aufgelöst. Es wurden 20 g Cyanwasserstoff zugesetzt und zuletzt auf dem Wasserbade schweflige Säure hinzugeleitet. Die gelbe Farbe der Flüssigkeit verschwand nach und nach, nahm zuletzt einen grünlichen Ton an und wurde schwach unklar. Diese Unklarheit scheint durch den Iridiumgehalt hervorgerufen zu sein. Ein Luftstrom trieb den Überschuß von schwefliger Säure aus, es wurde Baryt zur alkalischen Reaktion hinzugesetzt und etwas eingedampft. Darauf wurde Cyanwasserstoff hinzugesetzt, bis der Geruch zu spüren war und das Baryumsulfat, von dem ange-

nommen wurde, daß es beim Fällen die erwähnte grüne Unklarheit mitgerissen hatte, abfiltriert. Bei der Abkühlung unter Umrühren wurde Baryumplatincyranür ausgeschieden. Die Mutterlauge wurde auf einem Tuchfilter entfernt und mit ein wenig Wasser und Alkohol gewaschen. Der Mutterlauge wurde der doppelte Raumteil Alkohol hinzugesetzt und nach Entfernung des ausgeschiedenen Baryumchlorids auf einem Tuchfilter wurde das Filtrat bis zur Trockenheit eingedampft. Die Eindampfungsreste wurden mit dem dreidoppelten Gewichte Natriumkarbonat gemischt und in einem Porzellantiegel geschmolzen. Das reduzierte Metall sammelte sich in einer ziemlich kompakten Masse auf dem Boden an, so daß der geschmolzene Teil abgegossen werden konnte. Derselbe wurde mit Salzsäure behandelt und auf einem Filter mit Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Das Gewicht betrug 0.7 g, was der Schwerauflöslichkeit des Baryumcyanürs in Baryumchlorid zuzuschreiben ist. Nachdem auf gewöhnliche Weise mit Zink legiert worden und der Überschufs desselben wieder aufgelöst war, wurde die gebildete Zink-Platin-Iridiumlegierung in Königswasser aufgelöst und analysiert.

Das Baryumplatincyranür wurde dreimal umkrystallisiert und jedesmal wurde die Mutterlauge $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ ihres Volumens eingedampft. Die durch die Abkühlung ausgeschiedenen Krystalle wurden, nachdem sie sorgfältig gewaschen waren, dem Hauptprodukte zugesetzt. Die Mutterlauge wurde bis zur Trockenheit eingedampft und die Eindampfungsreste wie früher mit Natriumkarbonat geschmolzen. Das erst erwähnte Bariumsulfat, von dem angenommen werden mußte, daß es außer dem mitgerissenen Platin-cyanüre etwas Iridium enthielt, wurde ebenfalls mit Natriumkarbonat geschmolzen und auf dieselbe Weise behandelt. Die 3. und 4. Mutterlauge wurde nach DEVILLE-STASS' Methode analysiert:

Die Analyse stellte sich also:

Das Bariumsulfat enthält 2.5 g Platiniridium mit 2.00 % Ir.					
1. Mutterlauge	„	0.7 g	„	„	29.00 „ „
2. „	„	2.0 g	„	„	0.25 „ „
3. „	„	3.08 g	„	„	0.08 „ „
4. „	„	1.45 g	„	weniger als	0.03 „ „

Berechnet man hiernach die Mengen von Iridium und Platin, so bekommt man:

Im Baryumsulfat	2.45 g Pt	und	0.05 g Ir.
1. Mutterlauge	0.50 g Pt	„	0.20 g „
2. „	1.995 g Pt	„	0.005 g „
3. „	3.070 g Pt	„	0.0026 g „
4. „	1.450 g Pt	wenig. als	0.0005 g „
78 g Ba.Pt.(NC) ₄ entspricht	30.0 g		
	Summa	39.47 g	0.27 g
Verlust bei der Präparation	0.53 g		
		40.00 g.	

Wie aus den angeführten Zahlen ersichtlich, sind im ganzen 0.27 g Iridium gefunden, während den Platin nur 0.25 g zugesetzt wurde; es muß jedoch daran erinnert werden, daß dasselbe im voraus eine Spur Iridium enthielt, von dem der höhere Wert herrührt.

Die Ausbeute von BaPt(NC)₄.4H₂O betrug nach den 4 Krystallisationen 78 g. Dies würde bei der Reduktion 30 g Platin geben, in dem kein Iridium nachgewiesen werden kann, also 75 % der angewandten Menge, ein Resultat, welches sicher nicht bei Reinigung durch Natriumplatinchlorid erreicht werden kann. Man muß annehmen, daß Spuren von Osmium, Ruthenium und Rhodium vollständig analog mit dem Iridium entfernt worden sind, was jedoch erst durch spätere Untersuchungen erwiesen werden soll. Die Cyandoppelsalze dieser Metalle gehören ja den Ferro- und Ferridgruppen an. Das einzige Platinmetall, von welchem man zu fürchten hat, ist Palladium, dessen Cyandoppelsalz mit dem des Platin isomorph ist. Glücklicherweise ist jedoch Palladium gerade das Metall, welches durch die gewöhnlichen Reinigungsmethoden am leichtesten und vollständigsten vom Platin getrennt werden kann.

Zum Schluß bitte ich Herrn cand. mag. S. P. L. SÖRENSEN meinen besten Dank für seine wertvolle Hilfe während meiner Arbeit entgegenzunehmen.

Kopenhagen, Oktober 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. November 1898.

Ergänzung

zum Verzeichnis der Veröffentlichungen von GERHARD KRÜSS.

Mit dem Beitrage, welchen GERHARD KRÜSS zu der vor kurzem erschienenen 3. Abteilung des 1. Bandes von „GRAHAM-OTTO's Lehrbuch der Chemie“ geliefert hat, ist dessen litterarischer Nachlaß erschöpft. Ich bringe deshalb jetzt einen Nachtrag zu dem im 8. Bande S. 250 (1895) erschienenen Verzeichnis seiner Veröffentlichungen, in welchem nicht nur die nach seinem Tode erschienenen Arbeiten, sondern auch diejenigen früheren aufgenommen sind, welche in jenes Verzeichnis versehentlich nicht mit aufgenommen wurden. Um ihren historischen Platz in Bezug auf die damalige Zusammenstellung zu bezeichnen, sind diese in die Numerierung jener Liste eingeschaltet.

- 1a. Über die Schwefelverbindungen des Molybdäns [Promotionsschrift]. (*Lieb. Ann.* [1884] **225**, 1—57.)
- 11b. Untersuchungen über das Uran, von CLEMENS ZIMMERMANN mit G. ALIBEGOFF. (*Lieb. Ann.* [1886] **232**, 273—324.)
- 11c. Über das Atomgewicht des Kobalts und des Nickels (von CLEMENS ZIMMERMANN) (mit G. ALIBEGOFF). (*Lieb. Ann.* [1886] **232**, 324—347.)
- 14a. Untersuchungen über das Atomgewicht des Goldes [Habilitationsschrift, München 1886].
- 34a. Die Komponenten der Absorptionsspektren erzeugenden seltenen Erden IV, (mit L. F. NILSON). (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1888] **21**, 585—588.)
- 65a. Über die Methoden zur quantitativen Bestimmung der Borsäure. (*Z. anorg. Chem.* [1893] **4**, 111—116.)
- 70. Die Schwermetallsalze der Bichromsäure (mit OSKAR UNGER). (*Z. anorg. Chem.* (1895) **8**, 452—463.)
- 71. Eine neue Methode der quantitativen Spektralanalyse (mit H. KRÜSS). (*Z. anorg. Chem.* [1895] **9**, 31—43.)
- 72. Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Absorptionsspektrum organischer Verbindungen. Nachtrag. (*Zeitschr. phys. Chem.* [1895], **18**, 559.)
- 73. Zur Chemie des Thoriums. Herausgegeben von W. PALMAER. (*Z. anorg. Chem.* [1897] **14**, 361, u. *Vhdlg. d. kgl. Akad. Stockholm* [1897] 141.)
- 74. Beziehungen zwischen der chemischen Natur und den Spektren einfacher und zusammengesetzter Körper (mit H. KRÜSS). (*GRAHAM-OTTO'S Lehrb. d. Chem.* [1898] **1** (3. Abtlg.), 669—702.)

Dr. HUGO KRÜSS.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. November 1898.

Über rotes Kaliumkupferchlorid.

Von

MAX GRÖGER.

Ein wasserfreies Kaliumkupferchlorid $\text{KCl} \cdot \text{CuCl}_2$ wurde von W. MEYERHOFFER bei Untersuchung der umkehrbaren Verwandlungen des Cupridikaliumchlorids durch Wärme entdeckt und von ihm durch Zusammenschmelzen der beiden Bestandteile im richtigen Mengenverhältnisse¹ in braunen Krystallnadeln erhalten und später auch durch Krystallisation aus Essigsäurelösung bei höherer Temperatur dargestellt.²

Die Bildung einer Verbindung von gleicher Zusammensetzung beobachtete ich bei der Einwirkung einer salzsauren Lösung von Kupferchlorid auf Kaliumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur. Schüttelt man gepulvertes Kaliumchlorid mit einer Lösung von Kupferchlorid in rauchender Salzsäure, so entsteht ein tiefroter krystallinischer Niederschlag, der sich an feuchter Luft rasch grün färbt, bei Luftausschluss aber mit konzentrierter Salzsäure, ohne eine Farbenänderung zu erleiden, auswaschen läßt; in einem größeren Überschuss konzentrierter Salzsäure ist er vollständig zu einer gelben Flüssigkeit löslich.

Um das für die Darstellung der Verbindung günstigste Mengenverhältnis der beiden Salze zu ermitteln, wurden in verschlossenen Röhrchen je 1 Centigrammmolekül krystallisiertes Kupferchlorid, gelöst in 5 ccm Salzsäure (von der Dichte 1.19), mit 0.5 bzw. 1, 2, 3 und 4 Centigrammmolekülen feinzerriebenen, trockenen Kaliumchlorids auf der Schüttelmaschine durch 2 Stunden kräftig durchgeschüttelt. Nach dem Absetzen des Niederschlages war die darüberstehende Lösung im ersten Röhrchen dunkelbraun, im zweiten

¹ *Chem. Centralbl.* (1889) 1, 738.

² *Chem. Centralbl.* (1891) 1 744.

bräunlichgrün, in den übrigen hellgelbgrün; der Absatz war im ersten und zweiten Röhrchen gleichförmig dunkelrot, in den übrigen mit grünen Krystallkörnern untermengt. Da der rote Niederschlag vermutlich aus der Vereinigung nichtdissoziierten Kupferchlorids mit Kaliumchlorid hervorgeht, so war aus der Farbe der Lösung zu schliessen, daß auf ein Molekül Kaliumchlorid etwa ein Molekül Kupferchlorid verbraucht wird.

Zur Darstellung einer größeren Menge des Niederschlages wurden nun 10 g krystallisiertes Kupferchlorid, 4 g feingepulvertes Kaliumchlorid und 50 ccm konzentrierter Salzsäure in verschlossenem Gefäß durch 3 Stunden auf der Schüttelmaschine durchgeschüttelt. Um den entstandenen Niederschlag bei möglichstem Luftausschluß zu filtrieren, wurde auf einen Filtrierkolben ein Kautschukstöpsel mit einem ziemlich hohen Filtrierröhrchen aufgesetzt, dieses oben durch einen Stöpsel mit Glasrohr verschlossen und letzteres durch einen Schlauch mit dem Saugrohr des Kolbens verbunden. In der Spitze des Filtrierröhrchens lag eine lose anschließende Glasperle. Nach dem Lüften des Stöpsels im Filtrierröhrchen wurde die Flüssigkeit mit dem Niederschlag rasch eingegossen und das Röhrchen sofort wieder verschlossen. Nach dem Abtropfen der Mutterlauge wurde in gleicher Weise mit kleinen Mengen konzentrierter Salzsäure wiederholt ausgewaschen, bis die Flüssigkeit rein gelb in den Filtrierkolben abtropfte. Der Niederschlag blieb anscheinend unverändert, sank aber stark zusammen. Hierauf wurde der ganze Inhalt des Filtrierröhrchens in Wasser gelöst und in der Lösung das Verhältnis zwischen Kupfer und Kalium ermittelt. Zu diesem Zweck wurde die blaue Lösung eingedampft, der Rückstand mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet, der Überschuss der Schwefelsäure abgeraucht und die entstandenen Sulfate in Wasser gelöst. Aus der schwach schwefelsauren Lösung wurde das Kupfer elektrolitisch gefällt und die vom ausgeschiedenen Kupfer abgegossene Lösung von Kaliumsulfat zur Trockne verdampft, der Rückstand bis zur Vertreibung der überschüssigen Schwefelsäure erhitzt, schwach geglüht und gewogen. Auf 0.2428 g Kupfer wurden 0.3948 g Kaliumsulfat gefunden, entsprechend dem Atomverhältnis $\text{Cu}:\text{K} = 1:1.18$.

Bei einem zweiten Versuche wurde ein sehr großer Überschuss von Kupferchlorid verwendet (40 g Kupferchlorid, 10 g Kaliumchlorid und 80 ccm konzentrierter Salzsäure), sonst aber in gleicher Weise verfahren. Auf 0.6237 g Kupfer wurden 0.9718 g Kaliumsulfat gefunden, entsprechend dem Atomverhältnis $\text{Cu}:\text{K} = 1:1.13$.

Da wegen der Schwerlöslichkeit des Kaliumchlorids und der roten Verbindung in der Salzsäure der Mehrgehalt des Niederschlages an Kaliumchlorid, gegenüber der erwarteten Menge, möglicherweise davon herrührt, daß letzterer noch eine kleine Menge Kaliumchlorid mechanisch einschließt, so wurde versucht, mit größeren Verdünnungen zu arbeiten. Bei Anwendung größerer Mengen Salzsäure gelingt es, die Verbindung in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten. 3 g feinzerriebenes Kaliumchlorid wurden auf dem Boden eines Kölbchens ausgebreitet, mit einer Lösung von 12 g krystallisiertem Kupferchlorid in 100 ccm konzentrierter Salzsäure übergossen, das Kölbchen luftdicht verschlossen und ruhig stehen gelassen. Von Zeit zu Zeit wurde, um die Bildung eines zusammenhängenden Krystallkuchens zu verhindern, umgeschwenkt. Nach mehreren Tagen hatten sich in der klaren, braungrünen Flüssigkeit große Mengen feiner, granatroter Krystallnadeln ausgeschieden. Die Krystalle wurden in der oben angegebenen Weise gesammelt, mit konzentrierter Salzsäure gewaschen, in Wasser gelöst und die Lösung untersucht. Auf 0.3160 g Kupfer wurden 0.4926 g Kaliumsulfat gefunden, entsprechend dem Atomverhältnis $\text{Cu}:\text{K} = 1:1.13$. Da in diesem Falle ein mechanischer Einschluss von ungelöstem Kaliumchlorid ausgeschlossen ist, so geht daraus hervor, falls der Verbindung die Zusammensetzung $\text{CuCl}_2 \cdot \text{KCl}$ zukommt, daß sie in der konzentrierten Salzsäure nicht ganz unverändert löslich ist, sondern, daß ihr beim Auswaschen damit etwas mehr Kupferchlorid als Kaliumchlorid entzogen wird. Dies findet seine Bestätigung darin, daß in der roten Krystallmasse, welche kurz nach dem Auswaschen mit Salzsäure ganz gleichförmig aussieht, beim Aufbewahren im luftdicht verschlossenen Filtrierröhrchen sich nach und nach grüne Krystallkörner bilden. Dieselbe Erscheinung tritt ein, wenn die Krystallmasse im Exsiccator über Schwefelsäure ausgetrocknet wird. Die einmal trocken gewordene Masse bleibt an der Luft unverändert. Die grünen Krystallkörner, aus der getrockneten Masse ausgelesen, zeigten bei der Untersuchung die Zusammensetzung des blauen Hydrats $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; die grüne Farbe derselben rührt von anhaftendem Kupferchlorid her. Die mit Salzsäure durchfeuchtete Krystallmasse geht in feuchter Luft ganz in ein grüngesärbtes Gemenge von diesem Cupridikaliumchlorid und Cuprichlorid über. Die rote Verbindung ist aber neben Salzsäure, welche Kupferchlorid gelöst enthält, beständig. Bei mehrtägiger Einwirkung von 2 g Kaliumchlorid, 8 g Kupferchlorid und 130 ccm konzentrierter Salzsäure wurden besonders schön ausgebildete

Krystallnadeln erhalten, welche, samt der Mutterlauge in das Filtrierröhrchen gebracht, nach dem Abtropfen derselben durch Eindrücken eines passenden Glasstabes stark ausgepresst, vor der Luftpumpe im getrockneten Luftstrom abgesogen und, ohne mit Salzsäure auszuwaschen, sofort in den Vakuumexsiccator über Schwefelsäure gebracht wurden. Die trockene Substanz wurde analysiert, und zwar Kupfer und Kalium wie oben, Chlor durch Fällung der wässerigen Lösung mit Silbernitrat bestimmt.

0.5605 g Substanz gaben 0.1705 g Cu und 0.2320 g K_2SO_4 ,

0.3055 g Substanz gaben 0.6305 g AgCl,

entsprechend

Cu 30.42, K 18.55 und Cl 51.03 v. H.

gegen

Cu 30.33, K 18.75 und Cl 50.94 v. H.,

welche die Formel $CuKCl_3$ verlangt.

Gegenüber der Leichtigkeit, mit welcher Kaliumchlorid sich mit Kupferchlorid in salzsaurer Lösung verbindet, ist noch bemerkenswert, daß eine solche Lösung auf Natriumchlorid nicht einwirkt.

Wien, Chemisches Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. November 1898.

Die Verflüchtigung des Osmiums als OsO_4 im Luft- oder Sauerstoffstrom.¹

Von

OT. SULC.

Bei meiner Arbeit über katalytische Wirkungen der pulverförmigen Platinmetalle waren mir öfters zwar geringe, jedoch sich wiederholende Gewichtsverluste vom pulverförmigen Osmium beim Trocknen im gewöhnlichen Lufttrockenschranke schon bei Temperaturen ca. 200° auffällig. Es ist natürlich, daß die genannten Verluste bloß als durch die Bildung vom flüchtigen Osmiumtetroxyd OsO_4 schon bei diesen verhältnismäßig niedrigen Temperaturen verursacht angesehen werden mußten. Da mir jedoch genauere Angaben über die niedrigste Temperatur, bei der das Osmium sich zu verflüchtigen beginnt, unbekannt sind, und da zuweilen einige Literaturangaben diese Temperatur viel höher legen, als wo sie sich zu befinden gezeigt hat (z. B. über den Schmelzpunkt des Zinks, also über 412°), schien es mir nicht überflüssig einige direkte Versuche über diesen Gegenstand zu improvisieren und zwar wie in einem Luft-, sowie in einem Sauerstoffstrom.

Das zu den Versuchen angewandte Metall war pulverförmiges Osmium, stammend von der Firma THEOD. SCHUCHARDT in Görlitz, und war ein zartes Pulver von stark blauem Farbestich. Das Osmium wurde im Porzellanschiffchen in ein gerades Glasrohr gebracht, durch welches ein langsamer Strom von trockener und kohlensäurefreier Luft, resp. Sauerstoff geleitet wurde. Das Glasrohr lag in einem kupfernen Luftbade, in welchem bei Anwendung von einem Thermoregulator die Temperatur bequem auf 2° bis 3° konstant gehalten werden konnte. Die Temperatur wurde in gleichen

¹ Auszug aus der Originalmitteilung in *Listy Chemické* 22, 233.

Zeitintervallen abgelesen und dann das Mittel genommen. Die Versuchsergebnisse sind die folgenden:

1. Versuche im Luftstrome bei 212°.

Angewandte Menge mg	Temperatur Grad	Erhitzungs- dauer Stunden	Verlust mg	Verlust pro 1 Stunde	
				mg	%
1989.0	214	3.0	3.8	1.27	0.063
1984.4	208	3.0	3.7	1.23	0.061
1980.6	211	2.5	3.6	1.44	0.073
1977.0	213	6.0	7.6	1.52	0.077

2. Versuche im Luftstrome bei 270°.

1777.8	276	2.0	81.6	40.8	2.30
1575.2	264	2.0	72.0	36.0	2.29
1539.0	270	2.0	89.2	44.6	2.90
1494.0	270	1.0	38.0	38.0	2.54

3. Versuche im Sauerstoffstrome bei 170°.

1576.8	168	5.2	2.0	0.38	0.024
1574.8	166	2.8	1.6	0.57	0.036
1573.2	172	3.5	1.2	0.34	0.022
1558.4	172	3.5	1.2	0.34	0.022

4. Versuche im Sauerstoffstrome bei 215°.

1727.8	219	3.0	62.2	20.87	1.20
1647.2	214	3.0	45.2	14.80	0.90
1620.0	213	3.0	44.2	14.73	0.91
1575.0	215	3.0	43.1	14.37	1.14

Endlich wurde eine Versuchsreihe ausgeführt, in welcher das Glasrohr, welches das Schiffchen enthielt, im Anilindampf zur konstanten Temperatur 182° erhitzt wurde. Durch das Rohr wurde Sauerstoff geleitet. Es fand sich folgendes:

5. Versuche im Sauerstoffstrome bei 182°.

1494.4	182	6.0	3.0	0.50	0.033
1491.8	182	2.0	1.0	0.50	0.034
1491.1	182	4.5	2.2	0.49	0.033

Ob zwar die angeführten Resultate bei der primitiven Anordnung der Versuche auf eine allzugrofse numerische Genauigkeit

keinem Anspruch machen können, ist es doch ersichtlich, daß sich das pulverförmige Osmium in einem Luftstrome schon unter 212° , in einem Sauerstoffstrome jedoch schon unter 170° oxydiert und als Osmiumtetroxyd verflüchtigt.

Die untere Grenze der Temperatur, bei welcher das geschieht, anzugeben ist ziemlich schwierig, doch verfehlt man nicht allzusehr, wenn man sie für Luftstrom nicht weit unter 212° , also bei etwa 200° annimmt, für Sauerstoffstrom dagegen zwischen 155° und 170° legt, da sich das Osmium in einem Versuche bei 155° (in Brombenzoldampf) auch bei lange fortgesetztem Erhitzen gar nicht verflüchtigte.

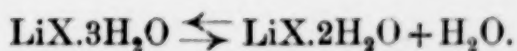
Bei der Redaktion eingegangen am 2. Dezember 1898.

Über ein Hydrat des Lithiumbromocuprits.

Von

N. S. KURNAKOW und A. A. SEMENTSCHENKO.

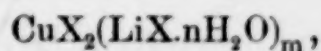
Von allen Haloïdverbindungen der alkalischen Metalle besitzen die Salze des Lithiums die grösste Neigung, mit Wasser Verbindungen zu bilden. Hierbei wird die Beständigkeit der Hydratformen, konform der allgemeinen Regelmässigkeit für Alkali- und Erdalkalimetalle, gröfser bei steigendem Atomgewicht des Haloïds; so haben wir z. B. nach Untersuchungen von A. BOGORODSKY¹ folgende Temperaturen der sogen. invarianten Systeme (Umwandlungspunkte) für Hydrate mit 3 Molekülen Wasser, welche sich zersetzen nach der Gleichung:



Temperaturen der Umwandlungspunkte:

X = Cl	-15°
Br	+4.5
J	Ca +75

Wenn man die gegenseitigen Beziehungen, welche zwischen der Farbe und der Konstitution der Doppelsalze bestehen,² in Betracht zieht, könnte man die Existenz anormal gefärbter Haloïdocuprite des Lithiums erwarten:



in welchen das Wasser vom Lithiumhaloïd zurückgehalten wird. Die Farbe solcher Verbindungen mufs der Farbe der analogen wasserfreien Verbindung CuX_2 entsprechen und die Beständigkeit

¹ A. BOGORODSKY, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 25, 316; 26, 209; 29, 179.
— A. FIRSOW, Ebendaselbst 25, 467.

² N. KURNAKOW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 29, 706; *Z. anorg. Chem.* 17, 207.

der Hydrate mit steigendem Atomgewicht des Haloïds wachsen. Das rotbraune Salz $\text{CuCl}_2(\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ war schon bekannt aus den Arbeiten von MEYERHOFFER¹ und CHASSEVANT,² welche dessen Eigenschaften genau beschrieben haben.

Beim Eindampfen wässriger Lösungen von CuBr_2 (1 Teil) und LiBr (2 Teile) auf dem Wasserbade erhielten wir das Bromocuprit der empirischen Zusammensetzung $\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{LiBr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Wenn die Lösung der genannten Salze bis zur Bildung einer krystallinischen Haut konzentriert wird, so erstarrt dieselbe im Exsiccator in eine Masse schwarzer prismatischer Nadeln mit einem leichten bronzefarbenen Reflex auf den Oberflächen der Prismen. In dünnen Schichten sind die Krystalle mit rotbrauner Farbe durchscheinend.

Die erhaltene Substanz ist außerordentlich hygroskopisch; zwischen Blättern von Fließpapier getrocknet und hernach an die Luft gebracht zerfließt sie sehr schnell, indem sie sich zuerst an der Oberfläche mit bläulichgrauen Krystallen von Bromkupfer überzieht und alsdann in ihrer ganzen Masse in eine Pseudomorphose der letzteren Verbindung nach der Form des Doppelsalzes übergeht. Für die Analyse wurde das Bromocuprit schnell zwischen Blättern von Fließpapier abgepresst und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, indem man dasselbe auf einer dicken Schicht von Fließpapier ausbreitete.

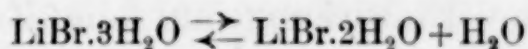
1. 0.2234 g gaben beim Titrieren nach VOLHARD 0.1406 g Br.
2. 0.2494 g „ „ „ „ „ 0.1592 g Br.
3. 0.1743 g „ „ „ „ „ 0.1108 g Br.
4. 0.6110 g gaben nach Fällung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff und Verwandlung des Lithiumbromids im Filtrate in das schwefelsaure Salz — 0.1490 g Li_2SO_4 .
5. 0.8117 g gaben 0.2031 g Li_2SO_4 .
6. 0.2949 g gaben nach Eindampfen mit Schwefelsäure und Ausfällen durch Elektrolyse 0.0283 g metallisches Kupfer.

Die dunkelbraune Lösung des Kupferbromids erhält durch Zusatz von LiBr eine intensive purpurrote Farbe. Eine ähnliche „Vertiefung“, welche in vielen Fällen bei der Bildung von doppelten Haloïdsalzen aus ihren Komponenten beobachtet wird, weist ohne Zweifel darauf hin, daß ein Teil des Lithiumbromocuprits sich in der wässrigen Lösung in unzersetztem Zustande befindet. Das Wasser, welches in dem von uns erhaltenen Salze vorhanden ist,

¹ MEYERHOFFER, *Sitzungsber. K. K. Akad. Wiss. Wien Abt. IIb* 101, 599.

² CHASSEVANT, *Ann. Chim. Phys.* [6] 30, 33.

scheint recht fest gebunden und wird nicht, wie das aus der Art und Weise seiner Darstellung ersichtlich ist, über Schwefelsäure abgegeben. Dieser Umstand weist im Zusammenhange mit der Farbe der Substanz auf die Bindung des Wassers mit dem Lithiumbromid hin, wobei beim Bromocuprit $\text{CuBr}_2(\text{LiBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O})_2$ ein Hydrat $\text{LiBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ gebunden erscheint, welches von A. BOGORODSKY beschrieben worden ist. Der Umwandlungspunkt, welcher sich für das System



bei 4.5° befindet, liegt im Doppelsalze weit höher, da das letztere annähernd bei $75-80^\circ$ in verschlossener Kapillarröhre schmilzt.

Es ist sehr interessant, daß in der blauen Verbindung $(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_2\text{KCl}$, in welcher das Wasser durch CuCl_2 zurückgehalten wird, das Ersetzen des Chlors durch Brom zur Bildung eines wasserfreien Bromocuprits $\text{CuBr}_2 \cdot \text{KBr}$ führt.¹ Ein solches Resultat ist vollkommen verständlich, wenn man in Betracht zieht, daß für Kupfer und andere Metalle der 8. Gruppe des periodischen Systems die Hydrate der Bromsalze weniger Beständigkeit zeigen, als die Hydrate der entsprechenden Chlorverbindungen.² So ist z. B. nach den Beobachtungen in unserem Laboratorium die Zersetzungstemperatur des Tetrahydrats $\text{CuBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, oder Umwandlungstemperatur des Systems



gleich $29-30.5^\circ$ und in jedem Falle viel niedriger als die Zersetzungstemperatur des blauen Hydrats $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Dasselbe Verhältnis beobachten wir beim Vergleichen der Lösungswärme der Haloidsalze, welche auch zur Charakteristik der Hydrationsprozesse beim Akte des AuflöSENS dienen können.

¹ SABATIER beschreibt diese Verbindung als schwarze, undurchsichtige, lange Plättchen, die sehr leicht an der Luft zerfließen (*Bull. Soc. Chim.* 11—12, 683). Das Salz, welches von Stud. GURARI in unserem Laboratorium bei langsamem Verdampfen über Schwefelsäure einer wässerigen Lösung von 3 Teilen CuBr_2 und 1 Teil KBr erhalten worden ist, entspricht genau der Formel, bildet aber glänzende lange Prismen von beinahe schwarzer Farbe, welche an der Luft vollkommen beständig sind. Nach seinem äußeren Aussehen hat die wasserfreie Verbindung $\text{CuBr}_2 \cdot \text{KBr}$ eine sehr große Ähnlichkeit mit dem wasserhaltigen Lithiumbromocuprit $\text{CuBr}_2(\text{LiBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O})_2$.

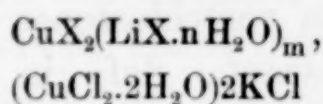
² N. KURNAKOW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 29, 730; *Z. anorg. Chem.* 17, 232.

Lösungswärme:

Wasserfreies CuCl_2	+ 11.08 Kal. (THOMSEN)
CuBr_2	$\left\{ \begin{array}{l} + 8.25 \text{ „ (THOMSEN)} \\ + 7.90 \text{ „ (SABATIER)}^1 \end{array} \right.$

Es ist ganz klar, daß die positive Lösungswärme (somit auch die Neigung zur Hydratbildung) für Chlorsalz grösser ist als für Bromverbindung.

Die Unbeständigkeit der Hydratformen des CuBr_2 hat augenscheinlich auch eine Einwirkung auf die Zusammensetzung des Doppelsalzes $\text{CuBr}_2 \cdot \text{KBr}$, welches kein Krystallisationswasser enthält. Aus diesem Verhalten der Haloidocuprite:



können wir deutlich ersehen, daß das Studium der Farbe und der Stabilität der Hydrate uns ganz gleiche Hinweise geben in Bezug auf die Stellung des Wassers im komplexen Molekül eines Haloiddoppelsalzes.

¹ SABATIER, *Bull. soc. chim.* (1894) [3] 11—12, 676.

St. Petersburg, Chem. Laboratorium des Berginstituts der Kaiserin Katharina II.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Dezember 1898.

Notiz über das Atomgewicht von Praseodym und Neodym.

Von

HARRY C. JONES.¹

Die jüngste Veröffentlichung von CARL v. SCHEELE² über das Atomgewicht von Praseodym war innerhalb der letzten ein oder zwei Jahre die dritte Abhandlung über diesen Gegenstand. BRAUNER's³ Atomgewichtsbestimmungen des Praseodyms und Neodyms erschienen im vergangenen April, während meine eigenen Untersuchungen⁴ im Mai publiziert wurden. Der Zweck der vorliegenden Notiz ist es, auf die Übereinstimmung zwischen den Werten der gleichzeitig, aber völlig unabhängig von einander arbeitenden Untersucher hinzuweisen und zugleich auf die Unterschiede zwischen diesen Resultaten und den der v. WELSBACH'schen Bestimmungen, die vor einem Jahre noch die einzigen waren, aufmerksam zu machen. Die Arbeit von v. WELSBACH⁵ erschien im Jahre 1885, als es ihm gelungen war, das bis dahin als ein einheitliches Element betrachtete Didym in seine zwei Bestandteile, Praseodym und Neodym, zu spalten.

BRAUNER und ich erhielten ihr Material von Herrn WALDRON SHOPLEIGH von der „Welsbach Light Company“, Gloucester, New Jersey, U.S.A., v. SCHEELE dagegen stellte sein Material aus Monazit her, den er von CLEVE erhalten hatte. Die Materialien waren also in den drei Fällen verschiedenen Ursprungs.

BRAUNER bestimmte nach weiterer Reinigung des Materials das Atomgewicht des Praseodyms durch Analyse des Oxalats und Syn-

¹ Nach dem Manuskript des Verfassers deutsch von J. KOPPEL.

² *Z. anorg. Chem.* (1898) **17**, 310.

³ BRAUNER, *Journ. Chem. Soc.* (1898) **191**, 70.

⁴ H. C. JONES, *Amer. Chem. Journ.* (1898) **20**, 345.

⁵ *Wiener Monatshefte* **6**, 477.

these des Sulfats und erhielt als Mittel von 13 Werten, die zwischen 140.84 und 141.19 schwankten, die Zahl 140.95. Für Neodym erhielt er das Atomgewicht 143.63.

v. SCHEELE, der mit sehr sorgfältig gereinigtem Praseodymoxyd arbeitete, stellte das Sulfat synthetisch dar und fand als Atomgewicht von Praseodym 140.4 als Mittel von 5 Bestimmungen, die zwischen 140.30 und 140.46 variierten.

Für meine Untersuchungen endlich setzte ich die Reinigung des von SHOPLEIGH erhaltenen Materials so lange fort, bis eine Prüfung mit ROWLAND's großem Spektroskop seine annähernde Reinheit erwies; die Menge des im Neodym enthaltenen Praseodyms und des im Praseodym enthaltenen Neodyms wurde schliesslich aus der Intensität der Absorptionsbanden bestimmt. Die Oxalate von Praseodym und Neodym wurden dann in die Oxyde verwandelt, das Praseodymsuperoxyd im Wasserstoffstrom zu Sesquioxyd reduziert und aus den Sesquioxyden die Sulfate dargestellt. Als Atomgewicht von Praseodym ergab sich 140.45, wobei die Schwankung in 10 Bestimmungen nur 0.16 betrug.

Das Mittel von 10 Bestimmungen des Atomgewichtes von Neodym war 143.6, mit der gleichen Differenz der Maximal- und Minimalwerte wie vorher.

Die Übereinstimmung zwischen den drei Reihen von Bestimmungen läßt sich am besten aus der folgenden Tabelle erkennen, aus der sich auch die Abweichungen von den v. WELSBACH'schen Bestimmungen ergeben:

	v. WELSBACH	BRAUNER	v. SCHEELE	H. C. JONES
Atomgewicht des Praseodyms	143.6	140.95	140.4	140.45
„ „ Neodyms	140.8	143.63	—	143.6

Die Übereinstimmung zwischen meinem eigenen Wert für das Atomgewicht von Praseodym und dem von v. SCHEELE gefundenen ist sehr gut, während BRAUNER's Zahl hier etwas höher ist. Beim Atomgewicht des Neodyms dagegen stimmt BRAUNER's Zahl mit der von mir gefundenen fast genau überein.

Durch Vergleich dieser drei Werte mit denen von v. WELSBACH ergibt sich, daß die ersteren mit den letzteren weit besser übereinstimmen, wenn man die von v. WELSBACH für Praseodym und Neodym gefundenen Zahlen mit einander vertauscht. Das von v. SCHEELE und mir gefundene Atomgewicht für Praseodym ist etwas niedriger als das von v. WELSBACH gefundene Atomgewicht

des Neodyms, während das von mir und BRAUNER bestimmte Atomgewicht des Neodyms mit dem von v. WELSBACH gefundenen Atomgewicht für Praseodym identisch ist.

Die drei zuletzt veröffentlichten Arbeiten lassen es als ganz sicher erscheinen, daß die Originalbestimmungen von v. WELSBACH nicht fehlerfrei sind, die ja auch in der That, ohne irgend welche nähere Angaben publiziert, nur als Vorversuche zu betrachten sind.

Es ist ein merkwürdiges Zusammentreffen, daß ein Problem, welches seit dem Jahre 1885 völlig geruht hat, gleichzeitig von drei verschiedenen Autoren, die so weit von einander entfernt, in Prag, Upsala und Baltimore weilen, aufgenommen wurde.

Chemical Laboratory, John Hopkins University, November 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. November 1898.

Referate.

Allgemeiner Teil.

Eine neue Zusammenstellung der Atomgewichte, von T. W. RICHARDS.
(*Amer. chem. Journ.* 20, 543.)

Verf. bespricht eingehend die neueren Arbeiten über Atomgewichtsbestimmungen und giebt dann unter Berücksichtigung aller Angaben und kritischer Auswahl der vorhandenen Arbeiten als wahrscheinlichste Werte für die 75 bekannten Elemente die folgenden Zahlen an. E. Thiele.

Name	Zeichen	Atom- gewichte	Name	Zeichen	Atom- gewichte
Aluminium . .	Al	27.1	Nickel . . .	Ni	58.70
Antimon . .	Sb	120.0	Niob . . .	NbCb	94.0
Argon . . .	A	39.9 (?)	Osmium . . .	Os	190.8
Arsen . . .	As	75.0	Palladium . .	Pd	106.5
Baryum . . .	Ba	137.43	Phosphor . .	P	31.0
Beryllium . .	Be	9.1	Platin . . .	Pt	195.2
Blei . . .	Pb	206.92	Praseodym . .	Pr	140.5
Bor . . .	B	10.95	Quecksilber .	Hg	200.0
Brom . . .	Br	79.955	Rhodium . .	Rh	103.0
Cadmium . .	Cd	112.3	Rubidium . .	Rb	85.44
Cäsium . . .	Cs	132.9	Ruthenium . .	Ru	101.7
Calcium . . .	Ca	40.0	Samarium . .	Sm	150.0
Cer . . .	Ce	140.0	Sauerstoff . .	O	16.0
Chlor . . .	Cl	35.455	Schwefel . .	S	32.065
Chrom . . .	Cr	52.14	Selen . . .	Se	79.0
Didym . . .	(Nd, Pr)	142	Silber . . .	Ag	107.93
Eisen . . .	Fe	56.0	Silicium . . .	Si	28.4
Erbium . . .	Er	166.0	Skandium . .	Sc	44.0
Fluor . . .	F	19.05	Stickstoff . .	N	14.045
Gadolinium .	Gd	156.0 (?)	Strontium . .	Sr	87.68
Gallium . . .	Ga	70.0	Tantal . . .	Ta	183.0
Germanium .	Ge	72.5	Tellur . . .	Te	127.5
Gold . . .	Au	197.3	Terbium . . .	Tb	160.0
Helium . . .	He	4.0 (?)	Thallium . .	Tl	204.15
Indium . . .	In	114.0	Thorium . . .	Th	233.0
Jod . . .	J	126.85	Thulium . . .	Tu	170.0 (?)
Iridium . . .	Ir	193.0	Titan . . .	Ti	48.17
Kalium . . .	K	39.140	Uran . . .	U	240.0
Kobalt . . .	Co	59.00	Vanadium . .	V	51.4
Kohlenstoff .	C	12.001	Wasserstoff .	H	1.0075
Kupfer . . .	Cu	63.60	Wismut . . .	Bi	208.0
Lanthan . . .	La	138.5	Wolfram . . .	W	184.4
Lithium . . .	Li	7.03	Ytterbium . .	Yb	173.0
Magnesium . .	Mg	24.36	Yttrium . . .	Yt	89.0
Mangan . . .	Mn	55.02	Zink . . .	Zn	65.40
Molybdän . .	Mo	96.0	Zinn . . .	Sn	119.0
Natrium . . .	Na	23.050	Zirkon . . .	Zr	90.5
Neodym . . .	Nd	143.6			

Über das „cyklische“ Gesetz der Elemente, von T. BAYLAY. (*Chem. News* 77, 157.)

Der Verf. bespricht die sich aus der Kurve der Atomgewichte und Atomvolumen ergebenden Zahlenbeziehungen der Elemente. Die Weitschweifigkeit der Spekulationen mag man danach beurteilen, daß auch das wunderbare Argentaurum EMMENS', wenn auch nur mit einem Fragezeichen, Aufnahme in die Reihen gefunden hat.

E. Thiele.

Über das periodische System und die Eigenschaften anorganischer Verbindungen (1. Teil), von J. LOCKE. (*Amer. chem. Journ.* 20, 581.)

Verf. glaubt, daß bezüglich des Satzes von MENDELEJEFF, daß die Natur der Verbindungen eines Elementes eine Funktion seines Atomgewichtes sei, die Eigenschaften der verschiedenen Verbindungen nicht scharf genug charakterisiert sind. Er bespricht dann eingehend die Eigenschaften der verschiedenen Verbindungen, speziell der verschiedenen Oxydationsstufen mehrwertiger Elemente. Das chemische Verhalten eines Elementes in einer bestimmten Oxydationsstufe ist in zwei verschiedenen Richtungen genau zu charakterisieren: 1. Sollen die Verbindungen als mineralogische Individuen untersucht werden, ihre Zusammensetzung, physikalischen Eigenschaften und die chemischen Reaktionen, welche sie zeigen, ohne ihren Oxydationsgrad zu verändern. 2. Müssen die Übergangsformen in die verschiedenen Oxydationsstufen genau studiert werden. Vernachlässigt worden ist bisher nach der Meinung des Verf. vor allem das Studium der Verbindungen, die von unbeständigen Oxydationsstufen der Elemente abgeleitet werden, und speziell in dieser Richtung soll sich eine spätere Abhandlung des Verf. bewegen.

E. Thiele.

Über das Wiederaufleben der Alchemie in Frankreich, von H. CARRINGTON-BOLTON. (*Chem. News* 77, 69. 73.)

Ein neuer physikalischer Beitrag zur Konstitutionsbestimmung, von P. DRUDE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 940—965.)

Viele Körper zeigen die Eigenschaft, die Energie elektrischer Schwingungen zu absorbieren, d. in Wärme umzuwandeln. Bei Körpern, welche die Elektrizität leiten, ist dies Verhalten normal; doch hat es sich herausgestellt, daß auch eine ganze Reihe von Nichtleitern die schnellen Schwingungen absorbieren, und zwar sind diese Substanzen sämtlich hydroxylhaltig. Die Beobachtung der Absorption läßt also einen Schluß auf die Gegenwart oder Abwesenheit einer Hydroxylgruppe zu und ist infolgedessen zu Konstitutionsbestimmungen in zweifelhaften Fällen sehr geeignet. Allgemeine Gültigkeit hat die erwähnte Regel jedoch nur für Flüssigkeiten. Feste Körper zeigen vielfach Ausnahmen. Über die zahlreichen Beispiele und die Abweichungen vergl. das Original.

Rosenheim.

Über Strukturisomerie bei anorganischen Verbindungen, von A. SABANEJEFF. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 285—287.)

Der Verf. wendet sich gegen die HANTSCH'sche Behauptung, daß Strukturisomerie bei den anorganischen Körpern unmöglich sei. Er stellte das unterphosphorigsaure Hydroxylamin $\text{NH}_3\text{O} \cdot \text{OH}_3\text{PO}_2$ — aus Baryumhypophosphit und Hydroxylaminsulfat — dar, welches dem sauren Ammoniumphosphit $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$ metamer ist. Die beiden Körper gaben vollkommen die Reaktionen ihrer Komponenten. Die kryoskopische Untersuchung zeigte, daß auch ihre Molekülgröße identisch ist.

Rosenheim.

Über ein neues Verfahren zur Erzeugung hoher Temperaturen und zur Darstellung schwer schmelzbarer kohlenstofffreier Metalle, von GOLDSCHMIDT. (*Zeitschr. Elektrochem.* 4, 494.)

Die Reduktion geschieht, indem das Metalloxyd mit reinem Aluminiumpulver gemischt und das Gemisch an einer Stelle auf die erforderliche Entzündungstemperatur erhitzt wird. Die Reaktion pflanzt sich dann von selbst durch die ganze Masse fort und giebt so einerseits eine außerordentlich hohe Temperatur, die z. B. zum Löten von schwer schmelzbaren Metallen verwandt werden kann, andererseits lassen sich auf diese Weise die schwer schmelzbaren Metalle, z. B. Chrom, in vollständig kohlenstofffreier Form darstellen. Das Aluminiumoxyd schmilzt bei der sehr hohen Reaktionstemperatur teilweise und kann gepulvert als Smirgel Verwendung finden. Es gelang in gleicher Weise, viele andere schwer schmelzbare Metalle, wie Mangan, Titan, Bor, Wolfram, Molybdän, Vanadin, und auch leichter schmelzbare, wie Zinn, Blei und andere, teils in reiner Form, teils in Legierungen mit Aluminium herzustellen. Das Verfahren beansprucht sowohl wissenschaftlich wie auch technisch ein ganz besonderes Interesse. E. Thiele.

Über chemische Synthesen mittels der dunklen elektrischen Entladung, von S. M. LOSANITSCH und M. Z. JOVITSCHITSCH. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 135—139.)

Beim Durchgang der dunklen elektrischen Entladung durch den mit den verschiedenartigsten Stoffen beschickten BERTHELOT'schen Ozonisor (die Verf. schlagen dafür den Namen Elektrisor vor) geht eine Reihe von höchst interessanten Synthesen vor sich.

1. Kohlenoxyd und Wasser bilden Ameisensäure, $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOOH}$.
 2. Kohlendioxyd und Wasser geben zunächst unter Sauerstoffentwicklung Ameisensäure; aus O und H_2O entsteht sodann H_2O_2 .
 3. Kohlenoxyd und Wasserstoff bilden Formaldehyd, das sich weiter zu Glykolaldehyd polymerisiert: a) $\text{CO} + \text{H}_2 = \text{CH}_2\text{O}$; b) $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{OH}-\text{CHO}$.
 4. Kohlendioxyd und Wasserstoff liefern Ameisensäure.
 5. Kohlenoxyd und Methan geben zuerst Aldehyd, sodann Aldol.
 6. Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff reagieren nach folgenden Gleichungen: a) $\text{CO} + \text{H}_2\text{S} = \text{CH}_2\text{O} + \text{S}$; b) $\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S} = \text{CH}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$.
 7. Kohlenoxyd und Salzsäure bilden wahrscheinlich Formylechlorid.
 8. Kohlenoxyd und Ammoniak vereinigen sich zu Formamid, $\text{CO} + \text{NH}_3 = \text{CHONH}_2$.
 9. Schwefelkohlenstoff und Wasserstoff geben das Kohlenstoffmonosulfid und H_2S $\text{CS}_2 + \text{H}_2 = \text{CS} + \text{H}_2\text{S}$.
 10. Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxyd setzen sich ohne Volumenverminderung in COS und CS um.
 11. Stickstoff und Wasser bilden Ammonnitrit.
 12. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Äthylen und Benzol unterliegen einer Polymerisation unter Bildung dicker, klebriger Flüssigkeiten. *Rosenheim.*
- Über die Entdeckung neuer Elemente im Verlauf der letzten fünfundzwanzig Jahre und damit zusammenhängende Fragen,** von CLEMENS WINKLER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 6—21.)

Vortrag, gehalten vor der Deutschen chemischen Gesellschaft am 11. Januar 1897. Rosenheim.

Über chemisch-inaktive Elemente, von J. SPERBER. (*Chem. News* 77, 87.)

Über ein wahrscheinlich neues Element im Eisen, von C. H. JONES. (*Chem. News* 76, 171.)

Verf. beschreibt die Mitteilung von BOUCHER über die Entdeckung eines neuen Elementes im Eisen und glaubt, daß dasselbe Molybdän gewesen ist.

E. Thiele.

Über ein wahrscheinlich neues Element im Eisen, von G. BOUCHER. (*Chem. News* 76, 182.)

Der Verf. entgegnet auf die vorstehend referierten Einwendungen von JONES, daß das betreffende Metall mit Phosphorsäure und Salpetersäure keinen gelben Niederschlag gab, also mit Molybdän nicht identisch sein konnte E. Thiele.

Über einige seltenere Aschenbestandteile aus Zuckerfabriks-Schlempekohlen, von EEMUND O. V. LIPPMANN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 3037—3039.)

In dem Schlammrückstande, der bei den Versuchen, die Schlempekohle einer Melassen-Entzuckerungsfabrik zu raffinieren, entstanden war, wurde gefunden: Lithium (0.03 % des Trockenrückstandes), Titan (0.12 %) und Mangan (0.243 %). Der Verf. macht darauf aufmerksam, daß die Rübe im stande ist, dem Boden große Mengen von Strontium zu entnehmen. Rosenheim.

Neue Untersuchungen über Metallfällungen, von J. B. SENDERENS. II. Teil. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 271—286.)

In den früheren Untersuchungen hat sich der Verfasser nur mit den Nitraten beschäftigt. Die neueren behandeln die löslichen Sulfate, Chloride und Acetate von Silber, Kupfer und Blei. Auch hier wurden die Versuche bei Luftabschluß mit neutralen, chemisch reinen Salzen bei einer Temperatur von 10—16° angestellt. Dieselben müssen im Original nachgesehen werden, wo sie in einer Reihe von Tabellen zusammengestellt sind. Beschrieben sind die Einwirkungen von Cu auf Silbersulfat und -acetat, von Pb auf Silber- und Kupfersulfat, Silber- und Kupferacetat und auf Kupferchlorür, von Sn auf Silbersulfat, Kupfersulfat, Kupferchlorid, Silber-, Kupfer- und Bleiacetat, von Ni auf Silber- und Kupfersulfat, Silber-, Kupfer- und Bleiacetat und auf Kupferchlorid, von Co auf Silbersulfat, -acetat und Bleiacetat, von Zn auf Silbersulfat, -acetat, Kupfersulfat, -acetat und Kupferchlorid, von Al auf Silbersulfat, -acetat, Kupfersulfat, -chlorid, -acetat und Bleisulfat, von Bi auf Silbersulfat und -acetat, von Sb auf Silbersulfat und -acetat, von Fe auf Silbernitrat, -sulfat, -acetat, Kupfersulfat, -chlorid, -acetat und Bleiacetat und von Cd auf Silber-, Kupfer- und Bleisalze (vgl. *Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 15, 1241; *Compt. rend.* 97, 1, 223). Aus seinen Versuchen zieht Verf. den Schluss, daß bei Metallfällungen, bei welchen Oxydationsvorgänge ausgeschlossen sind, in verhältnismäßig konz. Lösungen ein Niederschlag entsteht, der das zu fällende Metall in um so größerer Menge einschließt, je weiter die Reaktion fortgeschritten ist. In den günstigsten Fällen, wenn weder Wasser noch Säure zugesetzt wurden, erfolgen die Metallfällungen nicht genau nach dem RICHTER'schen Gesetz. Die Frage, ob sich bei der Fällung eine Legierung bildet, bejaht Verfasser. Beim Cadmium würde die Bildung einer Legierung nur deren Formel erweisen (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 15, 1241). Bei den Fällungen, welche von einer Zersetzung des Wassers oder der Säure begleitet sind, kann man, wenn die Zersetzung auch unschwer zu sehen ist, das fällende Metall als Legierung im Niederschlag nachweisen. Ist dagegen die

Zersetzung von Wasser und Säure deutlich zu bemerken, so oxydiert sich das fällende Metall sehr schwer und somit wird vermutlich der Niederschlag keine Legierung enthalten. In seinen Schlusfolgerungen weist Verfasser zunächst den Einfluss nach, welchen die Säure des Metallsalzes auf die Fällungserscheinungen ausübt. Man glaubte bisher, daß die Salze eines und desselben Metalles in dieser Hinsicht keine Unterschiede zeigten, und in den Lehrbüchern wird angegeben, daß Zinn und Eisen aus den Lösungen von Silber- und Kupfer-salzen diese Metalle ausfällen. Diese beiden Metalle wirken aber weder auf Kupfer- noch auf Silberacetat ein. Bi reduziert dagegen Silberacetat, nicht so das Sulfat; Aluminium reduziert Silbersulfat vollständig, nicht hingegen das Acetat; es fällt sehr schnell Kupferchlorid, sehr langsam das Sulfat und noch langsamer das Acetat.

Einen ähnlichen Einfluss besitzt das Wasser, indem je nach der Konzentration der Salzlösung ein Metall das Salz schnell, langsam oder gar nicht reduzieren kann.

Die Einwirkung des Wassers und der Säure beschränkt sich nicht allein hierauf. Schon BERTHELOT hat in seinem *Traité de mécanique chimique* 2, 519, gezeigt, daß beide Faktoren komplizierend auf die Metallfällungen einwirken. Im ersten Teile seiner Arbeit zeigte SENDERENS, daß die Fällung der Nitrats von einer entsprechenden Zersetzung der Salpetersäure begleitet wird. In seiner zweiten Abhandlung stellt er fest, daß die Säuren nicht zersetzt werden, wohl aber bei gewissen Salzen das Wasser. Es entwickelt sich Wasserstoff, das fällende Metall wird oxydiert und bildet basische Salze, z. B. Zink und Aluminium.

Die RICHTER'sche Gleichung würde zur Geltung kommen, wenn man den störenden Einfluss des Wassers und der Säure ganz aufheben könnte. Aber zu erwägen sind alsdann die Legierungen. Von den in der vorliegenden Arbeit untersuchten ca. 90 Fällen verbleiben kaum zehn, welche sich ungefähr nach dem RICHTER'schen Gesetz verhalten. In einem einzigen Falle, Einwirkung von Zink auf Bleiacetat, hat es sich vollkommen bestätigt. *E. Davidis.*

Bemerkungen zur Arbeit von SENDERENS, Untersuchungen über Metallfällungen, von D. TOMMASI. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 440—441.)

Verf. weist auf eigene frühere Arbeiten auf dem Gebiete hin. *E. Davidis.*

Untersuchungen über den Zustand, in welchem sich die außer dem Kohlenstoff in Gußeisen und Stahl enthaltenen Elemente befinden, von A. CARNOT und GOUTAL. (*Compt. rend.* 125, 148, 213.)

Die neben dem Kohlenstoff in meistens nur sehr geringen Mengen im Gußeisen und Stahl vorkommenden Elemente sind auf mikroskopischem Wege nur schwer zu erkennen. Man trennt sie am besten durch Lösen des Eisens in geeigneten Lösungsmitteln. Die Versuche der Verfasser beziehen sich zunächst auf die Metalloide. Silicium kommt als Eisensilicid von der Zusammensetzung FeSi , Fe_3Si_2 und Fe_5Si_2 vor. Schwefel ist in Verbindung mit Eisen oder sehr häufig auch als Schwefelkupfer vorhanden. Phosphor scheint ebenfalls ein Phosphid von der Formel Fe_3P zu bilden. Arsen scheint keine Verbindungen mit dem Eisen zu bilden, sondern einfach in demselben gelöst zu sein; Mangan tritt fast immer als Schwefel- oder Siliciumverbindung auf; Kupfer ist als Metall zugegen; ebenso Nickel und Titan; Chrom bildet eine komplizierte Verbindung mit Eisen und Kohlenstoff. Wolfram und Molybdän sind in Form der Verbindungen Fe_3Wo und Fe_3Mo_2 vorhanden. *E. Thiele.*

Über neue Verbindungen des Phenylhydrazins mit Metallsalzen, von J. MOITESSIER. (*Compt. rend.* 125, 714.)

Über die Ursache der Oxydation falscher Goldfäden, von LEO VIGNON. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 441—443.)

Diese Goldfäden werden manchmal dadurch gewonnen, daß man um einen vorher gelbgefärbten Baumwollfaden Metallstreifen aus mit Messing bedecktem Kupfer wickelt. Derartige Fäden werden oft schwarz und büßen so ihren Glanz ein. Wie Verfasser feststellte, ist das zur Fixierung des Farbstoffes benutzte Kochsalz, wenn es nicht sorgfältig entfernt wird, die Ursache der Oxydation der Goldfäden. Verf. nimmt an, daß durch die Einwirkung des Kupferzinkpaares das NaCl elektrolytisch zersetzt wird und das entstehende Cl und HCl auf das Metall einwirken. Es empfiehlt sich vielleicht, das NaCl durch Na_2SO_4 zu ersetzen und das Salz stets auszuwaschen. E. Davidis.

Automatischer Gasverschluß beim Absperren der Wasserleitung, von HUGO MICHAELIS. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 282—284.)

Vergl. die Zeichnung im Original.

Über eine neue Wasserstrahlluftpumpe, von J. WETZEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 537—538.)

Ein neuer Extraktionsapparat, von EMIL DIEPOLDER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 1797—1798.)

Vergl. die Beschreibung und Abbildung des Originals.

Eine neue Laboratoriumsturbine, von H. TRYLLER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 1729—1731.)

Vergl. die Abbildung im Original.

Apparat zum gleichzeitigen Erhitzen und Bewegen von geschlossenen Glasröhren, von EMIL FISCHER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 1485—1487.)

Vergl. das Original.

Über eine neue Form eines Wassergebläses, von B. B. BOLTWOOD. (*Amer. Chem. Journ.* 20, 577.)

Apparat zum Unterricht in der Elementarchemie, von G. GEORGE. (*Chem. News* 76, 199.)

Ein bequemer Gasgenerator und Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung gesättigter Lösungen, von T. W. RICHARDS. (*Amer. Chem. Journ.* 20, 189.)

Das Prinzip bei den Vorrichtungen beruht hauptsächlich darauf, die gesättigte Lösung durch ein entsprechend angelegtes Rohr bis auf den Grund des Gefäßes abfließen zu lassen, während frisches Lösungsmittel an die Entwicklungsreagentien bzw. die zu lösenden Salze herantreten kann. E. Thiele.

Glasgebläse für Glüh- und Schmelzzwecke, von R. SCHWIRKOS. (*Journ. Gasbel. Wasserver.* 41, 320.)

Über einen Versuchsofen für sämtliche elektrische Erhitzungsarten, von W. BORCHERS. (*Zeitschr. Elektrochem.* 4, 523.)

Wasserstoff.

Die Absorption von Wasserstoff durch Palladium bei hohen Temperaturen und Drucken, von J. DEWAR. (*Zeitschr. kompr. und flüssige Gase* 1, 176.)

Bei einer Temperatur von 420° und einem Druck von 80 Atmosphären hatte ein Palladiumstab von ca. 10 ccm Volumen 300 Raumteile Wasserstoff aufgenommen. Bei 500° wurde die gleiche Menge Wasserstoff unter einem Druck von 120 Atmosphären absorbiert. *E. Thiele.*

Über die zur Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff erforderliche Temperatur, von BERTHELOT. (*Compt. rend.* 125, 271.)

Die Angaben über die Temperatur, bei welcher eine Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff beginnt, sind sehr verschieden. Es ist dies natürlich, denn diese Reaction ist von einer Reihe Nebenumstände abhängig, wie z. B. der Gröfse der auf einander wirkenden Massen, den Gefäßwandungen und dergleichen. Verf. beschreibt eine Reihe von Versuchen, bei welchen wenigstens ein Teil dieser störenden Nebenumstände vermieden wurde. Man liefs die Reaktion bei Gegenwart von Wasser absorbierenden Körpern zur Ausführung kommen und konnte dann direkt die Mengen des gebildeten Wassers bestimmen. So wurde die Einwirkung von Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, Baryt, Ätzkalk und geschmolzenem Ätzkali auf die Schnelligkeit der Bildung von Wasser aus Knallgas untersucht. *E. Thiele.*

Über den Einfluss wasseranziehender Körper auf die Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff, von D. BERTHELOT. (*Compt. rend.* 125, 676.)

Argon und Helium.

Über den Nachweis von Argon in den Badequellen von Vöslau bei Wien, von M. BAMBERGER und A. LAUTSIEDL. (*Wiener Monatshefte* 9, 114.)

Die Verf. haben in den Gasen der Vöslauer Quelle 1.2 Volumenprocente Argon nachweisen können. *E. Thiele.*

Über das Atomgewicht von Argon und Helium, von H. WILDE. (*Compt. rend.* 125, 649.)

Die Abhandlung enthält hauptsächlich eine Untersuchung bezüglich der Stellung von Argon und Helium im periodischen System, bietet aber keine neuen Gesichtspunkte von besonderem Interesse. *E. Thiele.*

Über einen neuen Bestandteil der atmosphärischen Luft, von W. RAMSAY und M. W. TRAVERS. (*Chem. News* 77, 287.)

Die Verf. liefsen 750 ccm flüssige Luft bis auf einen Rest von 10 ccm langsam verdampfen. Das in dieser Weise zurückbleibende Gas wurde in der gewöhnlichen Weise von Sauerstoff und Stickstoff befreit und gereinigt. Man erhielt so 26.2 ccm eines Gases, welches nur schwach die Linien des Argons zeigte, dagegen ein bisher noch nicht beobachtetes Spektrum erkennen liefs. Dasselbe wird charakterisiert durch zwei sehr glänzende Linien, von denen die eine fast mit der D₃-Linie des Heliums zusammenfällt. Genauere spektrale Untersuchungen zur Trennung der Linien des neuen Elementes von denen des

Argons sind noch im Gange. Die annähernde Dichte des Gases wurde zu 22.5 gefunden. Aus der Bestimmung der Länge der Schallwellen ergab sich, daß das neue Element gleich Argon und Helium ein einatomiges Gas ist. Die Entdecker schlagen für das neue Element den Namen Krypton mit dem Symbol Kr vor.

E. Thiele.

Gruppe I.

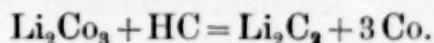
Untersuchungen über Salzlösungen; Lithiumchlorid, von G. LEMOINE.
(*Compt. rend.* 125, 603.)

Verf. hat die Löslichkeit von Chlorlithium in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol bestimmt. Aus der Beobachtung der Lösungswärmen beschreibt Verf. dann weiter die Erscheinungen bei dem Lösungsvorgang. Die Löslichkeit des Chlorlithiums nimmt vom Wasser zu den Alkoholen mit steigendem Atomgewicht ab.

E. Thiele.

Über Lithiumkarbid, von MOISSAN. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 266—71.)

MOISSAN stellt Lithiumkarbid in seinem elektrischen Ofen dar durch Erhitzen von Kohle und Lithiumkarbonat nach dem Verhältnis der Formel:



Das Karbid bildet eine durchscheinende Krystallmasse, welche leicht zerbricht und Glas nicht ritzt. Es ist das kohlenstoffreichste Karbid mit 60% Kohlenstoff. Von Chlor wird es unter Feuererscheinung unter Bildung der entsprechenden Chlorverbindung zersetzt, weniger heftig von den anderen Halogenen. Im übrigen gleicht es im Verhalten den Karbiden des Calcium, Baryum und Strontium. 1 kg liefert 587 l Acetylgas.

E. Davidis.

Über die Gegenwart von Natrium im Aluminium, gewonnen durch Elektrolyse, von H. MOISSAN. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 4—7.)

Bei Untersuchungen von Aluminiumproben aus verschiedenen größeren Fabriken fand MOISSAN dasselbe mit Natrium verunreinigt von 0.1—0.3%. Die Gegenwart dieses Elementes ist deshalb von großer Bedeutung, da ein Aluminium, welches nur eine geringe Spur desselben enthält, sehr leicht von Wasser angegriffen wird. Das Wasser nimmt alsbald alkalische Reaktion an und greift unter Bildung von Aluminat das Metall nur noch heftiger an. MOISSAN verweist darauf, daß, je reiner Aluminium ist, dasselbe um so weniger fremden Einflüssen ausgesetzt ist. Im Anschluß an die Arbeit folgt eine im Original nachzusehende Beschreibung der Methoden zur Bestimmung der Verunreinigungen des Metalles.

E. Davidis.

Über die Einwirkung von Schwefel auf metallisches Natrium, von J. LOCKE und A. ANSTELL. (*Am. chem. Journ.* 20, 592.)

Verf. ließen Schwefel in der Weise auf metallisches Natrium einwirken, daß sie letzteres unter siedendem Toluol schmolzen und dann in Toluol gelösten Schwefel zusetzten. Die Lösung wurde dann längere Zeit auf 110° im Rückflusskühler erhitzt. Bei Anwendung verschiedener Schwefelmengen ergab sich, daß das Einwirkungsprodukt, welches durch Einwirkung von 3 Atomen Schwefel und 2 Atomen Natrium entstanden, weder freies Natrium noch freien Schwefel enthielt. Diesen Zahlen zufolge bildet sich also bei 110° nur die Schwefelnatriumverbindung von der Zusammensetzung Na_2S_3 . Beim gleichen Versuch mit Naphtalin, also einer Temperatur von 218°, entsteht ebenfalls hauptsächlich das Trisulfid.

E. Thiele.

Natriumamid und einige Substitutionsderivate desselben, von ARTHUR W. TITHERLY. (*Journ. Chem. Soc.* 71, 460—469.)

Anwendung von NaNH_2 zu organischen Synthesen. *Rosenheim.*

Über die Eigenschaften des Natriumkarbids, von C. MATIGNON. (*Compt. rend.* 125, 1033.)

Der früher beschriebenen (*Chem. Centrbl.* [1898] 1, 1225) Herstellung von reinem Natriumkarbid fügt der Verf. die Beschreibung der Eigenschaften des Natriumkarbids hinzu. Das Natriumkarbid bildet ein weißes Pulver und besitzt das spec. Gewicht 1.575. Es ist unlöslich in allen Lösungsmitteln. An der Luft verändert sich der Körper nicht, dagegen wird er bei geringem Erhitzen unter Bildung von kohlensaurem Natron unter Feuererscheinung zersetzt. Brom und Chlor wirken heftig ein; Wasserstoff ist ohne Wirkung. Mit Wasser erfolgt heftige Zersetzung, unter Abscheidung von Kohle. Acetylen entsteht nur bei sehr vorsichtiger Einwirkung von Wasser auf das Karbid. Läßt man Salzsäure auf das in Äther suspendierte Karbid einwirken, so wird ebenfalls Acetylen gebildet. In Chlorsäure und schwefliger Säure verbrennt das Karbid unter Feuererscheinung und Abscheidung von Kohle. Kohlenoxyd wirkt unter 250° nicht ein. Gasförmiger Schwefelwasserstoff wirkt bei 150° ein, unter Bildung von Acetylen und Schwefelnatrium. Die Oxyde des Stickstoffes wirken auch erst bei höherer Temperatur. Alle oxydierenden Substanzen rufen heftige Explosionen hervor. Organische Körper werden schon in der Kälte teilweise heftig zersetzt. *E. Thiele.*

Bemerkungen zu einer Mitteilung, betreffend die Oxydation des Natriumsulfids durch Elektrolyse, von SCHEURER-KESTNER. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 90—100.)

Die von W. DURKEE im *Amer. chem. Journ.* beschriebene Oxydation von Natriumsulfid durch Elektrolyse ist bereits 1875 M. MERCE in Frankreich patentiert worden. 1881 hat SCHEURER-KESTNER diese Angaben bestätigen können. Die Reaktion vollzieht sich nach der einfachen Gleichung:



DURKEE nimmt eine intermediäre Bildung von Natriumhyposulfit an. Dieser Ansicht tritt Verf. entgegen, da sich bei der Reaktion Sauerstoff entwickelt und die Zeiten gleich sind, in welchen die Flüssigkeiten elektrolysiert werden, welche die gleichen Mengen Schwefel einmal in der Form des Sulfids und einmal in der Form des Hyposulfits enthalten. *E. Davidis.*

Über Natriumthioselenid, von CARL MESSINGER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 805—806.)

Beim Kochen von Selen mit Natriumsulfhydrat im Wasserstoffstrom spielt sich folgende Reaktion ab: $2\text{NaSH} + 2\text{Se} = \text{Na}_2\text{Se}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}$.

Die entstehende Verbindung $\text{Na}_2\text{Se}_2\text{S}$ ist eine dunkelrote, schuppige Kristallmasse, die sehr hygroskopisch und zersetzlich ist und bald in Na_2S und Se zerfällt. Beim Behandeln mit Säuren entweicht aller Schwefel als H_2S , während Selen als roter Niederschlag ausfällt. Ihre Konstitution ist wahrscheinlich $\text{Na}_2=\text{S}\equiv\text{Se}_2$. *Rosenheim.*

Über das Hydrat des Kaliumkarbonats und dessen Dissoziation, von H. LESCOEUR. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 18—23.)

Das wasserhaltige Kaliumkarbonat soll entweder die Formel $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oder $2\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ besitzen. LESCOEUR fand, daß das neutrale Karbonat sehr

leicht CO_2 an der Luft aufnimmt und somit zum Teil in ein saures Karbonat übergeht. Man stellt die Neutralität des Salzes fest, indem man dasselbe zuerst mit Phenolphthalein als Indikator titriert, dessen Titer $= m$ sei, und dann mit Orange III, Titer n . Ist das Salz neutral, so ist $\frac{2(n-m)}{n} = 1$. Hat dasselbe aber Kohlensäure aus der Luft angezogen, so ist der Quotient größer. Diesem Umstande schreibt Verf. die widersprechenden Angaben anderer Autoren zu. Die Tension des neutralen, wasserhaltigen Karbonates $\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ beträgt bei 20° etwa 1.5 mm, bei 100° konstant 100 mm, bis die letzte Spur Wassers gewichen ist. Die gesättigte Lösung hat bei 20° 7.3 mm Spannung, bei 100° 300 mm. Läßt man verdünnten Alkohol verschiedener Konzentration auf trockenes Karbonat, oder absoluten Alkohol auf eine wässrige Lösung des Salzes einwirken, so erhält man bei Gegenwart festen Salzes stets einen Alkohol von annähernd gleicher Konzentration von ca. 91.8 %. LESCOEUR glaubt hieraus schließen zu können, daß sich ein Alkoholhydrat $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}, \text{H}_2\text{O}$ mit 91.1 % Alkohol bildet, dessen Tension kleiner ist, als 7.3 mm, der Tension der gesättigten Lösung, und größer als 1.5 mm, der Tension der Krystalle $\text{K}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}$.

E. Davidis.

Rubidiumamid, von ARTHUR W. TITHERLEY. (*Journ. Chem. Soc.* 71, 469—471).

RbNH_2 bildet sich beim Überleiten von Ammoniak über Rubidium bei $200-300^\circ$. Es ist ein weißes, krystallinisches Pulver, das bei $285-287^\circ$ schmilzt. Beim stärkeren Erhitzen destilliert es. Rubidiumamid ist sehr zerfließlich und wird durch Wasser in RbOH und NH_3 zersetzt.

Rosenheim.

Über künstliche Färbung von Krystallen der Haloïdsalze der Alkalimetalle durch Einwirkung von Kalium- und Natriumdampf, von F. GIESEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 156—158.)

Die Haloïde der Alkalimetalle nehmen beim Erhitzen in Natrium- oder Kaliumdampf bis zur Rotglut sehr schöne Farben an, wie sie es auch nach GOLDSTEIN unter dem Einfluß der Kathodenstrahlen thun. Nach ihrem Verhalten sind die Färbungen in beiden Fällen auf die gleiche Ursache zurückzuführen. — Das oft natürlich vorkommende blaue Steinsalz zeigt fast durchweg dieselben Eigenschaften, wie das künstlich gefärbte Chlornatrium. Als Ursache der Färbung wird angenommen, daß eine feste Lösung von metallischem Na bzw. K in dem Haloïdsalz vorliegt.

Rosenheim.

Über die Herstellung von Legierungen des Berylliums mit Kupfer, von P. LEBEAU. (*Compt. rend.* 125, 1172.)

Verf. hat durch Erhitzen von Beryllerde mit einem Metalloxyd und Kohlenstoff im elektrischen Ofen verschiedene Legierungen dargestellt. Er beschreibt näher Kupferlegierungen des Berylliums von verschiedenem Gehalt.

E. Thiele.

Über die Existenz eines Kuprosulfats, von A. JOANNIS. (*Compt. rend.* 125, 948.)

Durch Reduktion von Kuprisulfat bei Gegenwart von feinverteiltem Kupfer mittels Kohlenoxyd hat Verf. Kuprosulfat in Lösung erhalten; isoliert wurde der Körper bisher nicht.

E. Thiele.

Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Kupfersalze, von
J. P. COPPOCK. (*Chem. News* 76, 231.)

Nach früheren Mitteilungen des Verf. entsteht bei der Fällung von Kupfersalzen durch Schwefelwasserstoff die Verbindung CuS_3 . Neuere Untersuchungen zeigten, daß unter gewissen Bedingungen der Niederschlag die Zusammensetzung CuS besitzt. Die Fällung geschah dabei in der Weise, daß eine mit Salpetersäure angesäuerte Kupfersulfatlösung langsam in die Schwefelwasserstofflösung eingegossen wurde. *E. Thiele.*

Über verschiedene basische Kupfersalze und das braune Kuprihydrat,
VON P. SABATIER. (*Compt. rend.* 125, 101.)

Zur Unterscheidung der verschiedenen Klassen der basischen Metallsalze schlägt der Verf. vor, diejenigen basischen Verbindungen, welche durch Kombination von neutralen Salzen mit den Oxyden oder Hydroxyden entstehen, die prinzipiellen basischen Salze zu nennen. Vom Kupfer sind die folgenden „prinzipiellen“ basischen Salze bekannt:

Nitrat: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Chlorid: $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Bromid: $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Chlorat: $\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Thiosulfat: $\text{CuS}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Sulfat: $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Acetat: $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Außer dem Acetat, welches drei Metallatome enthält, kommt in allen basischen Salzen die zweiwertige Gruppe Cu_4O_3 vor. Die vorstehend genannten „prinzipiellen“ basischen Salze entstehen sämtlich durch Einwirkung der neutralen Salze auf das braune Kuprihydrat: $\text{Cu}_4\text{O}_3(\text{OH})_2$.

Die Darstellungsweise wird dann noch genauer beschrieben. *E. Thiele.*

Thermochemische Daten einiger Kupriverbindungen, v. P. SABATIER. (*Compt. rend.* 125, 301.)

Verf. hat die Lösungswärme des Kupferoxyds in verschiedenen Säuren, die Hydratationswärme des Kupferoxyds und des neutralen Nitrats, ferner die Bildungswärmen des basischen Nitrats, Sulfats und Bromids bestimmt.

E. Thiele.

Über die Einwirkung des Acetylens auf Kuprisalze (vorläufige Mitteilung),
VON H. G. SÖDERBAUM. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 760—765.)

Acetylen fällt aus ammoniakalischen Kupfersalzlösungen einen schwarzen Körper aus, der an der Luft Sauerstoff aufnimmt und daher im Vakuum getrocknet werden muß. Seine Analyse stimmt annähernd auf die Formel: $n\text{C}_{17}\text{Cu}_8\text{H}_4\text{O}_3$. Beim Erhitzen explodiert er bei $70-80^\circ$; Säuren zersetzen ihn unter Bildung einer humusähnlichen Substanz, der die Formel $n\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_3$ zukommt. Infolge dieser Zersetzlichkeit kann er nicht aus neutralen Lösungen gefällt werden. Dagegen fällt Acetylen aus essigsaurem Kupfer in neutraler Lösung einen sammetschwarzen Niederschlag, dessen Analyse zu der Formel $m\text{C}_8\text{Cu}_4\text{O} + n\text{H}_2\text{O}$ führt. Dieser Körper ist luftbeständig und nur wenig explosiv.

Rosenheim.

Über die Einwirkung des Acetylens auf Kuprisalze (II. Mitteilung), von H. G. SÖDERBAUM. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 814—815.)

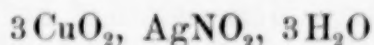
Wird die Fällung des Kupferacetylids nicht, wie in der ersten Mitteilung beschrieben, in der Wärme, sondern in der Kälte ausgeführt, so resultiert bei $+5^{\circ}$ eine schwarze Verbindung, deren Analyse genau auf die Formel $12\text{C}_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ stimmt. Ihre Eigenschaften sind denen der zuerst beschriebenen Verbindungen ähnlich. Nimmt man die Fällung bei ca. $15-20^{\circ}$ vor, so resultiert eine Verbindung, in der das Verhältnis Kohle zu Kupfer gestiegen ist, d. h. bei gleichbleibendem Kohlegehalt ist der Kupfergehalt gefallen. *Rosenheim.*

Über die Einwirkung von Zink auf Kupfersilicid, von M. DE CHALMOT. (*Amer. chem. Journ.* 20, 437.)

Das zuerst von DE CHALMOT dargestellte Kupfersilicid Cu_2Si ist ein leicht zersetzbarer Körper. Nach den Angaben von VIGOUROUX verbindet sich Zink, Zinn und Aluminium nicht mit Kieselsäure. Da diese Metalle andererseits leicht Legierungen mit Kupfer bilden, war es von Interesse, die Einwirkung derselben auf Kupfersilicid zu untersuchen. Es ergab sich, daß das Kupfersilicid durch Zink zersetzt wird, unter Freiwerden von Silicium, doch ist die Reaktion eine begrenzte; je mehr Zink in Reaktion tritt, um so mehr Silicium wird frei, und zwar wird bei einem Verhältnis des Zinkes zum Kupfer wie 2:1 fast die ganze Menge Silicium aus dem Kupfersilicid frei gemacht. *E. Thiele.*

Über die Einwirkung des Kuprihydrats auf die Lösungen von Silbernitrat; basisches Silberkuprit, von P. SABATIER. (*Compt. rend.* 125, 175.)

Nach einer älteren Mitteilung von ROSE wird durch Silberoxyd in einer Lösung von Kuprinitrat das gesamte Kupfer in Form eines hellblauen Kupferhydrates gefällt. Verf. hat diese Reaktion genauer untersucht. Beim Versetzen einer Lösung von Kupfernitrat mit wenig Silberoxyd enthält die Lösung nach einiger Zeit Silbernitrat, während das Silberoxyd verschwunden ist und an dessen Stelle ein bläulich-grünes Pulver sich abgesetzt hat. Es ist dies ein basisches Kupfernitrat. Verwendet man gleiche molekulare Mengen von Silberoxyd und Kupfernitrat, so verwandelt sich unter völliger Entfärbung der Lösung das Silberoxyd in ein blaugraues Pulver, welches ein gemischtes basisches Nitrat von Silber und Kupfer von der Formel:



ist. Dasselbe basische Salz entsteht bei Einwirkung des blauen Kuprihydrats auf Silbernitratlösung. Das basische Silberkupfernitrat bildet ein violett-bläuliches Pulver, das sich unter dem Mikroskop als aus feinen Nadelchen bestehend darstellt. Es ist an der Luft unveränderlich, zersetzt sich jedoch beim Erhitzen und durch Behandlung mit warmem Wasser. Man kann das Salz als ein Tetra-kupfernitrat ansehen, in welchem ein zweiwertiges Kupferatom durch zwei Atome Silber ersetzt ist. *E. Thiele.*

Über die Verunreinigungen von Rohkupfer, von SCHLAGDENHAUFFEN. (*Compt. rend.* 125, 573.)

In verschiedenen Proben von Handelskupfer wurden unter anderem arsenige Säure, Antimonoxyd, selenige Säure und Schwefelblei gefunden. *E. Thiele.*

Notiz über die Lösungen zum elektrolytischen Versilbern und Vergolden, von A. H. ALLEN. (*Chem. News* 76, 199.)

Das Vorkommen von Gold in natürlichen Salzablagerungen und in Seepflanzen, von A. LIVERSIDGE. (*Journ. Chem. Soc.* 71, 298—299.)

In natürlichem Steinsalz und ähnlichen Mineralien fanden sich 1.1 bis 2.03 Gran Gold per Tonne. Eine Probe von Kelp enthielt sogar per Tonne 22 Gran. Rosenheim.

Über lösliches Gold, von ZSIGMONDY. (*Zeitschr. Elektrochem.* 4, 546.)

Verfasser erhielt in analoger Weise, wie bei Herstellung des kolloidalen Silbers, wässrige Lösungen von Gold, indem er sehr verdünnte Goldchloridlösungen schwach alkalisch machte und mit Formaldehyd behandelte. Mittels des Dialysators kann man die Lösung in konzentrierter Form erhalten. Dieselbe besitzt eine tiefrote Farbe, ähnlich wie die des Goldrubinglases, und ist schon in Verdünnungen von $\frac{1}{5000}$ % stark gefärbt. Lösungen über $\frac{1}{10}$ % zersetzen sich leicht unter Abscheidung des Goldes. Durch Ansäuern der Lösung schlägt die Farbe sofort in Blau um unter alsbaldiger Fällung des Metalls. Interessant ist, daß auf dieser Lösung Schimmelpilze wachsen, welche das Gold aus der Lösung aufnehmen. E. Thiele.

Notiz über die sogenannte selektive Wirkung des Cyankaliums auf Gold, von W. A. DICKSON. (*Chem. News* 76, 281.)

Über die Zersetzung von Goldchlorid in verdünnter Lösung, von EL. SONSTADT. (*Chem. News* 77, 74.)

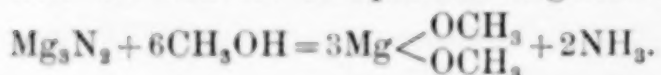
Gruppe II.

Magnesiumnitrid als Reagens, von H. LLOYD SNAPE. (*Journ. Chem. Soc.* 71, 526—528.)

Mit Chloroform, Hexachloräthan und Benzaldehyd reagiert Magnesiumnitrid bei niedriger Temperatur nicht. Bei höherer Temperatur tritt entweder Zersetzung oder eine komplizierte Reaktion ein. Rosenheim.

Über die Einwirkung von Methylalkohol auf Magnesiumnitrid, von EMERICH SZARVASY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 305—309.)

Bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Mg_3N_2 bei niedriger Temperatur verläuft die Reaktion nach folgender Gleichung: $Mg_3N_2 + 6CH_3OH = 3Mg\begin{smallmatrix} OH \\ \diagup \\ OCH_3 \end{smallmatrix} + NH_3 + N(CH_3)_3$. Das bei dieser Reaktion gebildete Magnesiumhydroxymethylat ist ein sehr hygroskopischer, von Wasser zersetzlicher Körper. Die Einwirkung der genannten Körper auf einander ist jedoch von Nebenreaktionen begleitet, da das Verhältnis von $NH_3 : N(CH_3)_3$ wie $= 1 : 1$ ist. Wahrscheinlich tritt bei höherer Temperatur folgender zweiter Vorgang in den Vordergrund:



Rosenheim.

Über das Magnesiummethylat, von EMERICH SZARVASY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 806—809.)

Bei gewöhnlicher Temperatur schon wird metallisches Magnesium durch Methylalkohol langsam aufgelöst zu Magnesiummethylat. Dieser Körper krystalli-

siert in durchsichtigen Säulen, welche 3 Mol. Krystallalkohol enthalten. Das alkoholfreie Methylat ist in CH_3OH unlöslich und fällt daher schon beim Erwärmen der Lösung als weißer pulveriger Niederschlag aus. Wasser zersetzt in $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und CH_3OH ; Säuren verhalten sich ähnlich. — Durch Brom wird neben Magnesiumbromid Bromoform gebildet.

Rosenheim.

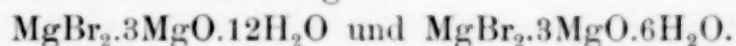
Über methylohlensaures und methylschwefligsaures Magnesium, von EMERICH SZARVASY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 1836—1838.)

Beim Durchleiten von CO_2 durch eine methylalkoholische Suspension von Magnesiummethylat entsteht eine klare Lösung, aus der sich methylohlensaures Magnesium: $\text{Mg}(\text{O.CO.OCH}_3)_2$ isolieren läßt. Verwendet man anstatt der Kohlensäure SO_2 , so erhält man den analogen Körper $\text{Mg}(\text{O.SO.OCH}_3)_2$, methylschwefligsaures Magnesium, das alle Reaktionen eines Sulfits zeigt. Seine Konstitution ist demnach, wie die des kohlensauren Salzes, symmetrisch.

Rosenheim.

Über basische Magnesiumsalze, von M. TASSILY. (*Compt. rend.* 125, 605.)

Verf. beschreibt die Verbindungen:



Die beiden Oxybromide verändern sich leicht an der Luft unter Aufnahme von Kohlensäure. Basische Jod-Magnesiumverbindungen zu erhalten, gelang nicht. Nach den Untersuchungen des Verf. und denen anderer Forscher ergibt sich bezüglich der Bildung basischer Salze eine Ähnlichkeit zwischen Magnesium und Zink.

E. Thiele.

Besteht ein wasserhaltiges Doppelchlorid oder Doppelbromid von Natrium und Magnesium? Von A. DE SCHULTEN. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 17, 169—170.)

Die Untersuchungen des Verf. ergeben hinsichtlich der Existenz der Verbindungen ein negatives Resultat.

E. Davidis.

Versuche zur Darstellung von Verbindungen, welche mit Kaïnit isomorph sind, und einer mit Tachhydrit isomorphen Verbindung, von A. DE SCHULTEN. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 17, 167—169.)

Verf. hat die Synthesen, welche zum Kaïnit ($\text{K}_2\text{SO}_4, \text{MgSO}_4 \cdot \text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$) (*Compt. rend.* III, 928) führten, benutzt, um zu isomorphen Verbindungen zu gelangen. Ein Versuch, Ammoniumkaïnit darzustellen, ist nicht gelungen. Er erhitzte konzentrierte Lösungen von 56 g $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, 350 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und 500 g $\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, verdampfte die Flüssigkeit, erhielt aber nur Krystalle von Ammoniumkarnallit $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Nahm er mehr Magnesiumsalz, so entstanden Kieserit und Karnallit; bei Anwendung größerer Mengen von Ammoniumsulfat bildete sich in der Wärme $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$. Ebensowenig gelang es Verf., Bromkaïnit, wie Bromtachhydrit zu gewinnen durch Ersatz der Chlormagnesiumverbindung durch die entsprechende Bromverbindung.

Gebrannte Kalium und Ammoniumkarnallite erhielt Verf. nach folgendem Verfahren: Durch Verdampfen einer Lösung von 30 g KBr und 700 g $\text{MgBr}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ entstanden Krystalle von der Zusammensetzung $\text{KBr} \cdot \text{MgBr}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Dieselben bildeten orthorhombische Prismen $D^{15} \cdot 2.134$. Das von Löwig beschriebene Salz $2\text{KBr} \cdot \text{MgBr}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ist wahrscheinlich ein Gemenge von Bromkaliumkrystallen und gebranntem Karnallit. Bromammoniumkarnallit $\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{MgBr}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ bildet orthorhombische Prismen $D^{15} \cdot 1.989$.

E. Davidis.

Über die Herstellung und Eigenschaften des Calcium-, Strontium- und Baryumborids, von H. MOISSAN und P. WILLIAMS. (*Compt. rend.* 125, 629.)

In Fortsetzung seiner Versuche beschreibt MOISSAN die Darstellung der Boride der alkalischen Erden. Sie entstehen durch Erhitzen einer Mischung von reinem Bor mit den entsprechenden Erdoxyden in einer Kohleröhre im elektrischen Ofen. Während die Ausbeuten nach diesem Verfahren sehr gering sind, erhält man bessere Resultate durch Reduktion von Calciumborat mittels Aluminium im elektrischen Ofen. Ein sorgfältiges Gemisch von 1000 g trockenem Calciumborat, 630 g Aluminium und 200 g fein pulverisierter Zuckerkohle wird gut getrocknet und 7 Minuten lang in einem Kohletiegel im elektrischen Ofen erhitzt. Wie bei allen diesen Reaktionen sind Dauer und Regelmäßigkeit des Erhitzens von großem Einfluß auf die Ausbeute an Borid. Die erkaltete Schmelze, welche metallglänzenden krystallinischen Bruch zeigt, wird zerkleinert und zunächst mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei ein unangenehm riechendes Gemenge von Gasen entweicht. Der Rückstand wird dann mit konzentrierter Salzsäure gekocht und mit Wasser gewaschen. Etwa noch vorhandene organische Bestandteile werden teilweise durch Schlemmen, teilweise durch Behandlung mit Äther und Toluol getrennt. Schliesslich wird mit Flußsäure behandelt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Calciumborid bildet ein glänzend schwarzes, krystallinisches Pulver, das nur geringe Mengen von Graphit und Borkohlenstoff enthält. Unter dem Mikroskop lassen sich würfelförmige, in dünnen Schichten gelb durchscheinende Krystalle erkennen. Der Körper ist von einer außerordentlichen Härte; er ritzt Bergkrystall und selbst Rubin. Im elektrischen Ofen läßt er sich zu einer homogenen krystallinischen Masse zusammenschmelzen. Chemisch verhält sich das Calciumborid ähnlich wie die anderen Boride. Fluor greift schon in der Kälte unter Feuererscheinung an. Chlor, Brom und Jod wirken erst bei Rotglut ein. Ebenso verbrennt es, an der Luft erhitzt erst bei Rotglut. Auf Wasser wirkt der Körper selbst unter Druck nicht ein; er unterscheidet sich hierdurch sehr deutlich vom Calciumcarbid. In einem Strom von Wasserdampf erhitzt, zersetzt sich der Körper selbst bei 1000° nur langsam. Das im elektrischen Ofen geschmolzene Calciumborid zersetzt Wasser unter Bildung von Wasserstoff. Es scheint also eine andere Zusammensetzung zu besitzen, als das krystallisierte Borid. Oxydationsmittel greifen bei Rotglut mit Heftigkeit an. Die Analyse ergab die Formel CB_6 . In genau derselben Weise wurden die Boride von Strontium und Baryum erhalten. Sie zeigen die gleichen chemischen Eigenschaften und die analoge Zusammensetzung. Die spezifischen Gewichte sind: Calciumborid 2.33, Strontiumborid 3.28, Baryumborid 4.36. Auch Strontium- und Baryumborid ritzen Rubin.

E. Thiele.

Über eine neue Methode zur Darstellung der Karbide durch Einwirkung von Calciumkarbid auf Metalloxyde, von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* 125, 839.)

Wie Verf. früher gezeigt hat, wirkt Calciumkarbid in der Hitze als energisches Reduktionsmittel. Schmilzt man Metalloxyd mit Calciumkarbid zusammen, so wird, falls das Metall kein Karbid bildet, Metall abgeschieden. Im

Fälle Karbide des betreffenden Metalles existenzfähig sind, werden diese gebildet, und zwar vollzieht sich hier die Umsetzung nach der Gleichung $RO + CaC_2 = RC_n + CaO$, in welcher R ein Metall und n eine wechselnde Zahl von Kohlenstoffatomen bedeutet. Verf. hat in dieser Weise die Karbide von Aluminium, Mangan, Ammonium, Molybdän, Wolfram, Titan und Silicium hergestellt, während Blei, Wismut und Zinnoxid einfach zu Metallen reduziert wurden.

E. Thiele.

Zur Erhärtungstheorie des natürlichen und künstlichen hydraulischen Kalkes, von K. ZULKOWSKI. (Chem. Ind. 11, 69, 93.)

Den Schlussfolgerungen des Verf. sind die folgenden Sätze zu entnehmen: Die für die Cementezeugung tauglichen Hochofenschlacken sind hochbasische Metasilikate, deren leicht stattfindende Selbstzersetzung nur durch plötzliche Abkühlung (Granulierung) hintangehalten werden kann. Zufolge ihrer anhydridartigen Konstitution haben sie das Bestreben, Wasser zu binden, und dieses Löschen wird wesentlich unterstützt durch die Gegenwart von alkalischen Substanzen, z. B. der alkalischen Erden oder Alkalien, ohne daß dieselben hierbei eine chemische Verbindung eingehen. Die Wasserverbindung der gepulverten hochbasischen Metasilikate ist mit einer Formveränderung und Volumvermehrung der Körnchen verknüpft, wodurch dieselben alle vorhandenen Hohlräume ausfüllen und sich neben- und übereinander lagern und so allmählich zu kompakten Massen erstarren.

E. Thiele.

Zur Erhärtungstheorie des natürlichen und künstlichen hydraulischen Kalkes, von K. ZULKOWSKI und H. LÖSTER. (Chem. Ind. 21, 225.)

Die in dem vorstehenden Referat besprochene Theorie wird durch Darstellung verschiedener hochbasischer Silikate und der Prüfung ihrer hydraulischen Eigenschaften ergänzt.

E. Thiele.

Über die Herstellung von Strontiumsulfid durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Strontium oder Strontiumkarbonat, von J. R. MOURELO. (Compt. rend. 125, 775.)

Strontium wird in einer Porzellanröhre im Schwefelwasserstoffstrom auf Rotglut erhitzt. Es bildet sich das nicht phosphoreszierende Monosulfid SrS .

E. Thiele.

Über die Beständigkeit der phosphoreszierenden Strontiumsulfide, von J. R. MOURELO. (Compt. rend. 125, 462.)

Die verschiedenen Strontiumsulfide zersetzen sich an der Luft, besonders in der Wärme, nach längerer oder kürzerer Zeit. Verunreinigungen, besonders alkalischer Natur, steigern die Fluoreszenz der Sulfide und bewirken auch eine größere Beständigkeit gegen oxydierende Einflüsse. Die Strontiummonosulfide zeigen eine größere Tendenz, in Polysulfide überzugehen.

E. Thiele.

Über die Dauer des Phosphoreszenzvermögens des Schwefelstrontiums, von J. R. MOURELO. (Compt. rend. 125, 1098.)

Über eine interessante Sulfidbildung, von J. WOLFMANN. (Oestr. Chemiker-Ztg. 1, 57.)

In den rückständigen Glühmassen aus einem Strontianbetriebe konnten kleine Mengen von Strontiumsulfid nachgewiesen werden. Es läßt dies auf eine Reduktion des vorhandenen Strontiumsulfats schließen. Der Körper wurde in kleinen rubinroten Krystallen vorgefunden, doch konnte seine Zusammensetzung nicht genau bestimmt werden.

E. Thiele.

Einwirkung von Strontiumchromat auf Mercurichlorid, von G. IMBERT und G. BELOUGON. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 471—473.)

Verf. erhalten auf geeignete, näher beschriebene Methode eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{SrCrO}_4 \cdot 2\text{HgCl}_2 \cdot \text{HCl}$, welche man aus Wasser ohne Zersetzung umkrystallisieren kann. *E. Davidis.*

Einwirkung von Strontiumchromat auf Mercurichlorid, von G. BELOUGON. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 473—474.)

Verf. erhält nach der näher beschriebenen Methode ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $2(\text{SrCrO}_4 \cdot 3\text{HgCl}_2) \cdot \text{HCl}$. *E. Davidis.*

Neubestimmung des Atomgewichtes von Zink, von H. N. MORSE und H. B. ARBUCKLE. (*Amer. Chem. Journ.* 20, 195.)

MORSE und BURTON haben vor längerer Zeit eine Atomgewichtsbestimmung des Zinks ausgeführt (*Amer. Chem. Journ.* 10, 131), welche auf der Wägung des durch Erhitzen des Zinknitrats erhaltenen Oxyds beruht. Durch die Untersuchungen von RICHARDS und ROGER ist nachgewiesen, daß derartig dargestelltes Zinkoxyd immer gewisse Mengen von freiem Stickstoff und Sauerstoff zurückhält, selbst wenn man dasselbe auf sehr hohe Temperaturen erhitzt hat. Eine Revision der angegebenen Daten war also notwendig. Durch mehrfache Destillation gereinigtes Zink wurde in das Nitrat übergeführt und die Gasmengen in dem durch Erhitzen des Nitrats gewonnenen Oxyd genau bestimmt und analysiert. Die Abscheidung der Gase geschah in der Weise, daß das Oxyd im Vakuum mit verdünnter Schwefelsäure behandelt wurde. Es ergab sich danach ein Gasgehalt für 1 g Oxyd zwischen 0.237 und 0.329 ccm. Der Sauerstoffgehalt des Gasgemisches war sehr verschieden, zwischen 14% und 35%. Während das Atomgewicht des Zinks ohne Berücksichtigung der okkludierten Gase zu 65.328 gefunden wurde, ergab die Berechnung unter Zugrundelegung der aus den eingeschlossenen Gasmengen sich berechnenden Korrektur 65.457. *E. Thiele.*

Eine Neubestimmung des Atomgewichtes von Zink, von H. L. MORSE und H. B. ARBUCKLE. (*Chem. News* 20, 195.)

Siehe vorstehendes Referat.

Über die Umstände, welche die Lösungsgeschwindigkeit von Zink in verdünnten Säuren beeinflussen, mit besonderer Rücksicht auf den Einfluß gelöster Metallsalze, von JOHN BALL. (*Journ. Chem. Soc.* 71, 641—649.)

Zinkstücke von möglichst gleicher äußerer Beschaffenheit und von gleichem Gewicht wurden in einem Kolben unter Zusatz verschiedener Sulfate bzw. Chloride in Schwefelsäure bzw. Salzsäure gelöst und der entwickelte Wasserstoff unter Beobachtung der Zeit im Nitrometer nach dem Luftverdrängungsverfahren gemessen, woraus sich die Geschwindigkeit der Auflösung berechnen ließ. Setzt man die Maximallösungsgeschwindigkeit = 1, so ist diese Größe für die folgenden Metalle als Sulfate: Mg=0.98, Al=1.02, Cr=1.66, Mn=2.06, Fe=2.34, Ag=9.36, Co=18.09, Cu=21.70, Ni=37.87. Für die Chloride, bei denen noch hinzukommt: Pb=3.15, Sn=5.07, Au=38.90, Pt=42.19, gestaltet sich die Reihenfolge ähnlich, doch kommen Abweichungen vor. Vergrößerung des Salzzusatzes über 0.02 g brachte keine Veränderung hervor. *Rosenheim.*

Die Erstarrungspunkte der Legierungen von Zink mit anderen Metallen,

VON CHARLES THOMAS HEYCOCK UND FRANCIS HENRY NEVILLE. (*Journ. chem. Soc.* 71, 383—422.)

Durch Zinn, Wismuth, Thallium, Cadmium, Blei, Antimon, Magnesium und Aluminium wird der Erstarrungspunkt des Zinks herabgedrückt, während Zusatz von Silber, Gold, Kupfer und Platin ihn erhöht. Das sehr umfangreiche Einzelmateriale ist in zahlreichen Tabellen und Kurventafeln zusammengestellt. Aus den Unregelmäßigkeiten in den Kurven lassen sich gewisse Schlüsse über die Existenz chemischer Verbindungen zwischen Zink und den genannten Metallen ziehen.

Rosenheim.

Über das Atomgewicht des Cadmiums, von H. N. MORSE und H. B.

ARBUCKLE. (*Amer. Chem. Journ.* 20, 536.)

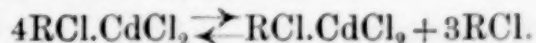
Die Korrektur, welche nach obigem Referat durch die Okklusion von Stickstoff und Sauerstoff bei Herstellung des Zinkoxyds durch Glühen des Nitrats bezüglich des Atomgewichtes von Zink nötig geworden war, dehnen die Verf. jetzt auch auf das früher von MORSE und JONES bestimmte Atomgewicht des Cadmiums aus. Es ergab sich, daß 1 g Cadmiumoxyd im Mittel 0.253 ccm Gas enthielt. Nach neuen und alten Bestimmungen des Atomgewichts rechnet sich dasselbe unter Zugrundelegung der für die okkludierten Gase notwendigen Korrektur auf 112.38 und stimmt also mit dem von BUCHER angegebenen Mittelwerte von 112.38 überein.

E. Thiele.

Über Löslichkeit und Zersetzlichkeit von Doppelsalzen im Wasser, von

E. RIMBACH. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 3073—3089.)

Die folgenden Cadmiumdoppelchloride wurden der Untersuchung unterzogen: 1) $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CdCl}_2$, 2) $4\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CdCl}_2$, 3) $\text{KCl} \cdot \text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 4) $4\text{KCl} \cdot \text{CdCl}_2$, 5) $\text{BaCl}_2 \cdot \text{CdCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, 6) $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{CdCl}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$, 7) $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{CdCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$. Entgegen älteren Angaben wurde gefunden, daß die äquimolekularen Doppelsalze von Chlorcadmium mit KCl bzw. NH_4Cl nicht gleichen Wassergehalt haben, sondern den oben angegebenen Formeln entsprechend zusammengesetzt sind. Demgemäß ist auch ihr Krystallsystem verschieden. Beide Salze sind unzerlegt in Wasser löslich. Die nach dem Typus $4\text{RCl} \cdot \text{CdCl}_2$ zusammengesetzten Kali- und Ammoniumsalze lösen sich nur unter Zersetzung, welche durch folgenden Gleichgewichtszustand gegeben ist:



Bei der Siedetemperatur der gesättigten Lösungen ist die Spaltung nur geringfügig; sie nimmt mit abnehmender Temperatur aber stark zu. Im Temperaturintervall -3° bis $+105^\circ$ befinden sich beide Körper in ihrem Umwandlungsintervall, wenigstens konnte weder durch die dilatometrische noch durch die thermometrische Methode eine Umwandlungstemperatur ermittelt werden. Im Gegensatz dazu befinden sich die oben angeführten Baryum- und Magnesiumsalze im ganzen untersuchten Temperaturbereich außerhalb ihres Umwandlungsintervalles. Bei der Diffusion zerfallen jedoch auch diese Körper, wobei das CdCl_2 als der schwerer diffundierende Bestandteil erscheint. — Bei sämtlichen unzerlegt löslichen Doppelsalzen ist die Löslichkeitszunahme mit der Temperatur $\frac{dP}{dT}$ bedeutend höher als bei den Einzelsalzen. Doch ist es nicht

möglich, irgend welche allgemeinen Beziehungen zwischen Löslichkeit der Doppelsalze und der der Komponenten festzustellen. Ein Diagramm giebt ein klares Bild der Versuchsergebnisse, die bei der Untersuchung dieses zuletzt erwähnten Punktes erhalten wurden.

Rosenheim.

Über die Konstitution des Quecksilbers, von C. LIEBENOW. (*Zeitschr. Elektrochemie* 4, 515.)

Aus Messungen der Leitfähigkeit des Quecksilbers und verschiedener Legierungen desselben bei verschiedenen Temperaturen gelangt Verf. zu dem Schluss, daß flüssiges Quecksilber aus einer Legierung von ein- und mehratomigen Quecksilbermolekülen besteht, in welcher die einatomigen im Überschuss sind.

E. Thiele.

Löslichkeit und Diffusion einiger Metalle in Quecksilber (II. Mitteilung), von W. J. HUMPHREYS. (*Journ. Chem. Soc.* 69, 1679—1691.)

Zur Fortsetzung der früheren Arbeit (*Transact. Amer. Inst. Min. Engin.* [1896] 69, 243) wurde nach den dort beschriebenen Methoden Aluminium, Antimon, Cadmium, Magnesium, Thallium, sowie verschiedene Legierungen auf ihre Löslichkeit und Diffusionsfähigkeit in Quecksilber untersucht. Die ausführlichen Resultate sind in Kurventafeln und Tabellen zusammengestellt. Von Legierungen scheinen nur die in Quecksilber löslich zu sein, die nicht wirkliche chemische Verbindungen sind. Löslichkeit und Diffusion scheinen im Zusammenhang mit dem Atomgewicht zu stehen. Wenigstens wachsen beide Größen mit zunehmendem Atomgewicht.

Rosenheim.

Der Übergang von Merkuro- und Merkurisalzen in einander, von SEIHACHI HADA. (*Journ. Chem. Soc.* 69, 1667—1678.)

Beim Erhitzen und im Lichte zersetzen sich Merkurosalze in Merkurisalze und Quecksilber, während die Merkurisalze bei niedrigerer Temperatur in Gegenwart von Quecksilber wieder in die Merkuroverbindungen übergehen. Die Untersuchung wurde an Nitraten, Sulfaten, Phosphaten, Acetaten, Chloriden etc. ausgeführt.

Rosenheim.

Die Nitrite des Quecksilbers und ihre verschiedenen Entstehungsbedingungen, von P. C. RAY. (*Journ. Chem. Soc.* 71, 337—345.)

Bleibt das früher beschriebene (*Z. anorg. Chem.* [1896] 12, 368) Merkuronitrit längere Zeit in der salpetersauren Mutterlauge, so bildet sich daraus ein wasserhaltiges Nitrit, $\text{Hg}_2(\text{NO}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, und Marignacs-Salz, ein basisches Nitrat: $5\text{Hg}_2\text{O} \cdot 3\text{N}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Beim freiwilligen Verdunsten einer wässrigen Lösung des Nitrits entstehen drei basische Salze: 1) $9\text{Hg}_2\text{O} \cdot 4\text{HgO} \cdot 5\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 2) $\text{Hg}_2\text{O} \cdot 2\text{HgO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 3) $12\text{HgO} \cdot 5\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Die beiden ersteren lösen sich glatt in verdünnter Salpetersäure.

Rosenheim.

Krystallographie des wasserhaltigen Merkuronitrits, von T. H. HOLLAND. (*Journ. Chem. Soc.* 71, 346—348.)

Vgl. das vorige Referat. Die citronengelben Krystalle von $\text{Hg}_2(\text{NO}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ sind triklin und weisen nur wenige Formen auf.

Rosenheim.

Verbindungen von Hydrazin mit Quecksilbersalzen, von K. A. HOFMANN und E. C. MARBURG. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 2019—2022.)

Beim Zusatz einer alkohol-ätherischen Hydrazinchloridlösung zu einer ebensolchen Lösung von Sublimat fällt ein zuerst flockiger, dann kristallinischer weißer Niederschlag von $\text{N}_2\text{H}_4\text{HgCl}_2$ aus, welcher durch Wasser in das gelbliche $\text{N}_2\text{H}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ übergeht. Letzteres ist explosiv. Aus wässrigen Lösungen

von Hydrazinnitrat und Merkurinitrat entsteht $\text{N}_2\text{H}_4\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, ein weißer, krystallinischer, nicht explosibler Körper, während sich aus Merkuronitrat eine Verbindung $\text{N}_2\text{H}_4\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ bildet. *Rosenheim.*

Über die Farbe des amorphen Quecksilberjodürs, von M. FRANCOIS. (*Chem. News* 77, 50.)

Reines Quecksilberjodür besitzt eine lebhaft gelbe Farbe; die grünliche Nüance der meisten Präparate rührt von freiem Quecksilber her und erhält man ein rein gelbes Produkt erst durch Behandlung desselben mit verdünnter Salpetersäure. *E. Thiele.*

Über die Nachwirkung von Ammoniumphosphat und Quecksilberchlorid im Lichte der Ionen-Theorie, von D. CARNEGIE und F. BURT. (*Chem. News* 76, 174.)

Über die Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Quecksilberchlorid, von A. PARTHEIL und E. AMORT. (*Oester. Chem.-Ztg.* 1, 6.)

Die Verff. haben die schon aus dem Jahre 1826 von STROMEYER stammenden Angaben über die Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Quecksilberchlorid geprüft. Dieser fand, daß sich dabei zunächst arsenige Säure und Quecksilberchlorür bilden. Bei einem starken Überschufs von Arsenwasserstoff wird schließlich eine Verbindung von Quecksilber mit Arsen gebildet. Die Reaktion verläuft indessen nicht in dieser glatten Weise, sondern es werden der Reihe nach unter Bildung von Salzsäure drei Wasserstoffatome durch den Rest HgCl ersetzt und es entstehen so die Körper AsH_2HgCl (bläsgelber Niederschlag), $\text{As}(\text{HgCl})_2$ (orangegelber Niederschlag), $\text{As}(\text{HgCl})_3$ (brauner Niederschlag). Bei weiterer Einwirkung von Arsenwasserstoff auf das dreifache Chlor-Quecksilberarsen entsteht dann wieder Salzsäure und Quecksilberarsen As_2Hg_3 als schwerer, schwarzer, pulveriger Niederschlag. *E. Thiele.*

Über Fehling'sche Lösung, von O. ROSENHEIM und P. SCHIEDROWITZ. (*Chem. News* 77, 93.)

Notiz über Fehling'sche Lösung, von J. B. TINGEL. (*Amer. Chem. Journ.* 20, 126.)

Gruppe III.

Über den Einfluß der Atmosphäre auf Aluminium, von A. LIVERSIDGE. (*Chem. News* 77, 207.)

Es ergab sich, daß Aluminium bezüglich seiner Oxydationsfähigkeit durch die atmosphärische Luft durchaus nicht auf eine Stufe mit den Edelmetallen gestellt werden darf. *E. Thiele.*

Über die Herstellung bleifreier Aluminiumsalze der Weinsäure und Citronensäure, von L. DE KONNINGH. (*Chem. News* 77, 119.)

Über die Darstellung von Aluminiumchlorid, von RICHARD ESCALES. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 1314—1317.)

Der Verf. hat beobachtet, daß die Bildung von Aluminiumchlorid aus metallischem Al und gasf. HCl auch ohne Wärmezufuhr von außen vor sich geht, nachdem die Reaktion einmal eingeleitet ist. Er verfährt zur Darstellung von wasserfr. AlCl_3 also folgendermaßen: Eine Exsiccatorglocke, die seitlich und oben mit Tubus versehen ist, wird auf eine ebene Glasplatte gestellt, auf

der eine Asbestplatte auf einem Glasdreifuß liegt. Auf dem Asbest befindet sich das Metall (ca. 20 g). Zunächst wird die Glocke durch den seitlichen Tubus mit HCl gefüllt und sodann durch den oberen Tubus einige Gramm auf Rotglut erhitztes Aluminium auf den Asbest geworfen. Hierdurch wird die Reaktion eingeleitet und schreitet bis zur vollständigen Umwandlung des Aluminiums fort.

Rosenheim.

Darstellung krystallisierter Thonerde durch Einwirkung von Chlor auf ein Alkalialuminat, von H. LOYES. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 345 bis 346.)

In ein Porzellanrohr von 2 cm Durchmesser, in welchem sich ein Gemenge von 50 g Natrium oder Kaliumaluminat mit 1 % igem Kaliumchromat befindet, wird 4—5 Stunden ein langsamer Chlorstrom eingeleitet. Es entwickelt sich reichlich Sauerstoff. Die Röhre enthält eine rosenrote Krystallmasse, aus mikroskopischen, hexagonalen, tafelförmigen Krystallen bestehend. Dieselben sind unlöslich in Salzsäure und Salzpetersäure und haben ein höheres spezifisches Gewicht als Methylenjodid. Die Reaktion scheint nach der Gleichung $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Na}_2\text{O} + 2\text{Cl} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaCl} + \text{O}$ zu verlaufen. NaCl wurde nachgewiesen. Das Alkalialuminat wurde erhalten durch Erhitzen von 100 g Thonerdehydrat mit 30 g Alkali auf Rotglut, Auslaugen der Masse mit Wasser und Verdampfen des Lösung.

E. Davidis.

Über die Verunreinigungen des Aluminiums und seiner Legierungen, von E. DEFACQS. (*Compt. rend.* 125, 1174.)

Verf. hat elektrolytisch hergestelltes Aluminium verschiedener Herkunft mit verdünnter Salzsäure und verdünntem Königswasser behandelt und die sich dabei ergebenden Rückstände näher untersucht. Es fand sich Kieselsäure, Silicium, Eisenoxyd, Thonerde und Kupfer.

E. Thiele.

Über einige neue Spektrallinien von Sauerstoff und Thallium, von H. WILDE. (*Compt. rend.* 125, 708.)

Bei Gelegenheit der Untersuchung des Spektrums von Argon fand der Verf. drei neue Linien, von denen zwei dem Sauerstoffspektrum zugehörten, während die dritte dem Thallium zugeschrieben werden mußte.

E. Thiele.

Atomgewichtsbestimmung von Praseodym und Neodym, von H. C. JONES. (*Amer. Chem. Journ.* 20, 345.)

Einleitend giebt der Verf. eine Zusammenstellung der Arbeiten über die beiden obengenannten Elemente. Er beschreibt dann die Reinigung des für die vorliegenden Untersuchungen benutzten Materials. Das Doppelnitrat des Praseodyms mit Ammoniak wurde durch vielfache fraktionierte Krystallisation gereinigt, die Erde mit Oxalsäure gefällt und durch Glühen in das Oxyd und wieder in das Nitrat übergeführt. Um die letzten Spuren von Cer zu entfernen, wurde das Nitrat in einer großen Menge Wasser gelöst, wobei Cer als basisches Nitrat ausfällt. Eine spektroskopische Untersuchung des Materiales ergab jetzt nur noch die Anwesenheit einer Spur von Lanthan. Das Oxyd zeigte eine dunkelbraune Farbe und besaß die gewöhnlichen Eigenschaften eines Superoxyds. Beim Lösen in Schwefelsäure fand heftige Sauerstoffentwicklung statt. Durch Wasserstoff wurde es leicht zum Sesquioxyd reduziert. Letztere Reaktion wurde auch zur Bestimmung des Atomgewichtes angewandt, indem man das Superoxyd im Wasserstoffstrom zu Sesquioxyd reduzierte und dieses

in Sulfat überführte und die überschüssige Schwefelsäure durch vorsichtiges Abrauchenlassen vertrieb. Aus einer Reihe von zwölf Bestimmungen ergab sich das Atomgewicht des Praseodyms zu 140.46 bezogen auf Sauerstoff = 16. Eine in gleicher Weise gereinigte Probe von Neodymoxyd ergab nach einer in analoger Weise ausgeführten Atomgewichtsbestimmung im Mittel 143.55. Bei letzteren Bestimmungen zeigte sich eine Schwierigkeit, indem das Neodym nicht absolut frei von Praseodym zu erhalten war. Die Resultate widersprechen denen von v. WELSBACH, welcher für Praseodym das Atomgewicht 143.6, für Neodym 140.8 angiebt.

E. Thiele.

Über die Leitfähigkeit wässriger Lösungen von Praseodym- und Neodymsulfat, von H. C. JONES und H. N. REESE. (*Amer. Chem. Journ.* 20, 606.)

Gruppe IV.

Das Atomgewicht des Kohlenstoffes, von ALEXANDER SCOTT. (*Journ. Chem. Soc.* 71, 550–564.)

Bei der Bestimmung des Atomgewichtes des Kohlenstoffes durch Verbrennung von Diamant oder Graphit zu Kohlensäure wurde bei der Reduktion der Gewichte auf den leeren Raum nicht die Volumenzunahme der Kalilauge durch die Kohlensäureabsorption berücksichtigt. Indem der Verf. diese Korrektur bei den von DUMAS und STAS, ERDMAN und MARCHAND, ROSCOE, FRIEDEL und von DER PLAATS ausgeführten Untersuchungen anbringt, berechnet er das Atomgewicht von C zu 12.0008, statt 12.0048. — Auch bei der von STAS durchgeführten Atomgewichtsbestimmung durch Überführung von Kohlenoxyd in Kohlendioxyd findet er eine ganze Reihe von Fehlerquellen, die er z. T. experimentell prüft. Im ganzen hält er das Atomgewicht des Kohlenstoffes für durchaus noch nicht sicher bestimmt und macht schliesslich eine Reihe von Vorschlägen, z. B. Verbrennung reiner Kohlenwasserstoffe, Titration des Silbers in organischen Silbersalzen etc., die eine genaue Bestimmung ermöglichen sollen.

Rosenheim.

Über das Spektrum des Kohlenstoffes, von A. DE GRAMMONT. (*Compt. rend.* 125, 172.)

Verf. hat das Spektrum des Kohlenstoffes nach der von ihm früher beschriebenen Methode mit Hilfe der geschmolzenen Alkalikarbonate beobachtet. Bei den zunächst untersuchten verschiedenen Sorten von Kohle zeigte sich ein sehr gut sichtbarer, etwas verschwommener Streifen im Rot, der jedoch im Dissoziationsspektrum der geschmolzenen Karbonate niemals zu sehen war. Es scheint, dass diese Linien speziell dem Graphit oder aber dem Wasserstoff zugeschrieben werden müssen. Um diese Frage zu entscheiden, wurden nun die Spektren der geschmolzenen Karbonate in einer Wasserstoffatmosphäre untersucht. In der vorliegenden Abhandlung werden die hierzu benutzten Apparate beschrieben. Weitere genauere Angaben über die Wellenlängen der Linien sollen folgen.

E. Thiele.

Über das Spektrum des Kohlenstoffes in geschmolzenen Salzen, von A. DE GRAMMONT. (*Compt. rend.* 125, 237.)

Verf. giebt die genauen Daten der nach der vorstehend referierten Untersuchung gefundenen Wellenlängen.

E. Thiele.

Über die Atomrefraktionen von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und den Halogenen, von J. TRAUBE. (Ber. deutsch. chem. Ges. 30, 39—42.)

Den von BRÜHL aus den Brechungsquotienten homogener Flüssigkeiten bestimmten Atomrefraktionen der im Titel genannten Elemente haftet infolge der Association ein Fehler an, so daß sie nicht in Übereinstimmung sind mit den von TRAUBE aus dem Volumen berechneten. Berücksichtigt man bei den BRÜHL'schen Bestimmungen die Association, so erhält man Werte, die mit den TRAUBE'schen in besserer Übereinstimmung sind. Die folgende Tabelle giebt die Atomrefraktionen für die C-Linie.

	TRAUBE	BRÜHL-TRAUBE
C	2.86	2.68
H	0.90	0.98
O'	1.59	1.51
O''	1.59	1.96
O ₂	1.59	1.57
Cl	6.07	6.00
Br	8.80	8.79
J	13.76	13.74
Doppelte Bind.	1.40	1.49
Dreifache „	1.59	1.82

O' ist Hydroxylsauerstoff, O'' Carbonylsauerstoff, O₂ Äthersauerstoff. *Rosenheim.*
Über die Einwirkung einer Mischung von Chlor und Wasserdampf auf glühende Kohle, von ALEX. NAUMANN und F. G. MUDFORD. (Ber. deutsch. chem. Ges. 30, 347—354.)

Nach RICH. LORENZ (*Z. anorg. Chem.* 1895, X, 74—77) geht beim Überleiten von Chlor, das durch Wasserdampf gesättigt ist, über schwache, rotglühende Kohle folgende Reaktion vor sich: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{C} = 2\text{HCl} + \text{CO}$. Die Versuche der Verf. führen dagegen zu dem Resultat, daß der Vorgang folgendermaßen verläuft: $2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{C} = 4\text{HCl} + \text{CO}_2$. Das Auftreten des Kohlenoxydes wird durch Reduktion des Kohlendioxydes durch die Kohle erklärt. Weiter schlossen die Verf. aus ihren Versuchen und aus den thermochemischen Daten, daß bei zweckmäßigen Einrichtungen im Großbetriebe der Prozeß der Salzsäurebildung ohne dauernde Wärmezufuhr von außen vor sich gehen wird. *Rosenheim.*

Die direkte Vereinigung von Kohle mit Wasserstoff, von WILLIAM ARTHUR BONE und DAVID SMILES JERDAN. (Journ. Chem. Soc. 71, 41—61.)

Beim Überleiten von Wasserstoff über hellrotglühende Kohle (1200°) im Porzellanrohr bildet sich eine kleine Quantität Methan, kein Acetylen.

Beim Übergehen des elektrischen Lichtbogens zwischen Kohlen in einer Wasserstoffatmosphäre bildet sich Methan und Acetylen so lange, bis zwischen CH₄, C₂H₂ und H₂ ein Gleichgewichtszustand hergestellt ist, der von der Spannung in den Kohlenspitzen abhängt. Dasselbe Gleichgewicht stellt sich ein, wenn man den elektrischen Bogen sich in einer Acetylen- oder Methanatmosphäre bilden läßt. Ein gewisser Teil dieser Körper wird dabei zunächst zersetzt. Ein Gasmisch im Gleichgewichtszustand bei 60 Volt enthielt C₂H₂ = 7.5%, CH₄ = 3.8%.

Die Versuche sind besonders deswegen von Bedeutung, weil sie die fundamentalen Versuche BERTHELOT's korrigieren und ergänzen. *Rosenheim.*

Die Explosion von Acetylen mit weniger als seinem eigenen Volumen Sauerstoff, von WILLIAM ARTHUR BONE und JOHN CANNELL CAIN. (*Journ. Chem. Soc.* 71, 26—41.)

Wird Acetylen mit einem Zusatz von 25—100 Volumenprozenten Sauerstoff zur Explosion gebracht, so bildet sich hauptsächlich nach der Gleichung $C_2H_2 + O_2 = 2CO + H_2$ Kohlenoxyd und Wasserstoff, welche daher auch nach dem Abkühlen noch unter beträchtlichem Druck stehen. Das überschüssige Acetylen erleidet Zersetzung unter Ausscheidung von Kohle. In ganz geringer Menge bildet sich Kohlensäure, während Methan nicht beobachtet werden konnte. Ein kleiner Rest des Acetylens (ca. 1%) bleibt unzersetzt. — Die Explosion des sehr sorgfältig hergestellten und analysierten Acetylen-sauerstoffgemisches wurde in einem 3.5 m langen Bleirohr vorgenommen. Rosenheim.

Über die Bildung gemischter Hydrate aus Acetylen und anderen Körpern, von DE FORCRAND und S. THOMAS. (*Compt. rend.* 125, 109.)

In derselben Weise, wie die Verf. nach früheren Versuchen Hydrate von Schwefelwasserstoff durch gleichzeitige Einwirkung von Druck und Kälte auf die Gase bei Gegenwart von Wasser erhalten hatten, gelangten sie auch zu Hydraten von verschiedenen Körpern. So wurde ein gemischtes Hydrat von Acetylen und Tetrachlorkohlenstoff erhalten, das unterhalb einer Temperatur von 50° beständig war, dann aber unter Aufschäumen zersetzt wurde. In gleicher Weise wurden Hydrate aus verschiedenen anderen gasförmigen organischen Verbindungen erhalten. Auch Acetylen, Kohlensäure und schweflige Säure gaben krystallisierte Hydrate, die unterhalb des Gefrierpunktes beständig sind. E. Thiele.

Über die Verbrennung des Leuchtgases in Gasmotoren, von F. HABER und A. WEBER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 145—151.)

Bei Vollbelastung der Motore finden sich in den Auspuffgasen keine brennbaren Bestandteile. Bei Halbbelastung fanden sich Wasserstoff, Methan und Kohlenoxyd, die einen Verlust von etwa 5—6% des Heizwertes des Leuchtgases ausmachen. Die Ursache der unvollständigen Verbrennung liegt in der schwachen Explosibilität einiger Partien (besonders an der Kolbenfläche) des nicht homogenen Explosionsgemisches. Rosenheim.

Eine Reaktion des Kohlenoxyds, von A. MERMET. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 467—471.)

Verf. weist CO durch eine mit Salpetersäure angesäuerte und mit Silbernitrat versetzte Lösung von Kaliumpermanganat nach, welche bei Gegenwart von Kohlenoxydgas entfärbt wird. Luft mit einem Gehalt von $\frac{1}{500}$ und $\frac{2}{10000}$ CO entfärbt die rosagefärbte Lösung in einer Zeit von 1—24 Stunden. Darstellung der Lösung: 2—3 g $AgNO_3$ werden in 1 l Wasser gelöst. Lösung A: 1 l Wasser wird mit wenigen Tropfen salzsäurefreier Salpetersäure gekocht, dann tropfenweise mit einer Lösung von Kaliumpermanganat versetzt, bis alle organische Substanz zerstört ist. Nach dem Abkühlen werden in der so erhaltenen Flüssigkeit 1 g krystallisiertes $KMnO_4$ und 50 ccm reine HNO_3 aufgelöst. Lösung B. Die Anwendung dieser rosagefärbten Flüssigkeit erfordert Vorsicht, da ja auch andere organische Substanzen dieselbe reduzieren können. Die geringsten Mengen CO-Gases können aber mit derselben nachgewiesen werden, wenn die zu untersuchende Luft erst durch Watte filtriert, mit

H_2SO_4 u. s. w. gereinigt ist. Je höher der Gehalt an CO, um so schneller natürlich die Entfärbung. Bei Gegenwart von Leuchtgas oder schwefelhaltigen Gasen wird ein gleiches Resultat erlangt, jedenfalls aber durch Eintreten der Reaktion die Gegenwart eines schädlichen Gases angezeigt. Durch eingehendere Untersuchung läßt sich dann feststellen, ob die Reduktion von CO oder von anderen Gasen herrührt.

Zur Ausführung des Versuches werden zwei Kolben mit Wasser gefüllt, der eine in dem zu untersuchenden Raum, der andere in der freien Luft entleert. Letzterer dient zur Kontrolle. Das anzuwendende Wasser muß natürlich frei sein von organischen Substanzen. Die beiden Kolben stellt man dann auf weißes Papier, giebt in jeden 25 ccm der obigen Flüssigkeit und überläßt die Gefäße unter Vermeidung zu starker Belichtung sich selbst. Die Flüssigkeit des Kolbens, welcher CO-Gas enthält, wird innerhalb der oben angegebenen Zeit entfärbt, während der andere Kolben mehr oder weniger Rosafärbung zeigt.

E. Davidis.

Über den zeitlichen Verlauf der Oxydation von Gasen durch Flüssigkeiten, von VICTOR MEYER und ERNST SAAM. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 1935—1940.)

Wasserstoff und Kohlenoxyd werden bekanntlich von neutraler und alkalischer Permanganatlösung glatt oxydiert, und zwar erfolgt diese Reaktion der Zeit nach vollkommen regelmäßig. Eine $5-2\frac{1}{2}\%$ ige Permanganatlösung absorbiert in 5 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur ca. 1 ccm H, während verdünntere Lösungen weit langsamer oxydieren. Von Kohlenoxyd werden in 5 Minuten je 2.4 ccm absorbiert. Die homologen Paraffinkohlenwasserstoffe verhalten sich wie Wasserstoff, doch reagieren sie um so langsamer, je größer ihr Kohlenstoffgehalt ist. Propan wird kaum noch merklich angegriffen. Äthylen und Acetylen werden momentan oxydiert. — Wasserstoff wird auch von Silberoxyd und Silbernitrat oxydiert unter Ausscheidung von schwammigem Silber; doch geht diese Reaktion nur sehr langsam vor sich.

Rosenheim.

Die Menge der in der Atmosphäre vorhandenen Kohlensäure, von W. CARLETON WILLIAMS. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 1450—1456.)

Der Verf. giebt zunächst eine Zusammenstellung der in diesem Jahrhundert ausgeführten Bestimmungen der atmosphärischen Kohlensäure aus allen Weltteilen. Die von dem Verf. in Sheffield und Umgebung selbst ausgeführten zahlreichen Bestimmungen nach der etwas modifizierten PETTENKOFER'schen Methode ergaben, daß in der Stadt der Kohlensäuregehalt der Luft höher ist als in der Vorstadt (Maximum = 6.22 Vol. resp. 5.14 Vol. auf 10.000 Volumen); Nebel und Schnee verursachen Anwachsen der CO_2 , Regen hat keine Einwirkung. Außerdem hängt die Kohlensäuremenge ab von der Windrichtung, Jahreszeit, Temperatur und Barometerstand, allerdings nur innerhalb sehr enger Grenzen.

Rosenheim.

Über die Verteilung der Kohlensäure in der Luft, von W. C. WILLIAMS. (*Chem. News* 76, 209.)

Die Versuche ergaben, daß die Verteilung der Kohlensäure in der Luft bewohnter Räume nicht gleichmäßig ist.

E. Thiele.

Über die Verunreinigungen flüssiger Kohlensäure, von H. LANGE. (*Zeitschr. compr. und flüssige Gase* 1, 176.)

Verf. beschreibt ein einfaches Verfahren zur Bestimmung der Verunreinigungen, welche durch Kalilauge nicht absorbierbar sind. Das Verfahren soll in erster Linie in der Brauereipraxis Verwendung finden. *E. Thiele.*

Die Einwirkung saurer Oxyde auf Salze der Hydroxysäuren, von GEORGE G. HENDERSON und JOHN M. BARR. (*Journ. chem. Soc.* 69, 1451—1457.)

Fortsetzung der früheren Arbeiten. Nach bekannten Methoden wurden dargestellt:

1) Salze der Äpfelsäure. $2\text{Sb}_2\text{O}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5\text{NH}_4)_4$, $\text{Sb}_2\text{O}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_4$, $20\text{H}_2\text{O}$; das entsprechende Na-Salz krystallisiert nicht. Arsenige Säure bildet mit Na-K- NH_4 -Tartraten ähnliche Verbindungen, die sich beim Umkrystallisieren zersetzen.

2) Salze der Schleimsäure. $2\text{SbO}(\text{NH}_4)\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_8$, $(\text{NH}_4)\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_8$, $7\text{H}_2\text{O}$ geht beim Umkrystallisieren in SbO , $\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8$, $3\text{H}_2\text{O}$ über. $\text{SbONa}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8)3\text{H}_2\text{O}$ entsteht ohne Zwischenprodukt. Die entsprechenden Verbindungen der arsenigen Säuren sind nicht beständig.

3) Salze der Weinsäure. $\text{MoO}_2(\text{NaC}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2$, $3\text{H}_2\text{O}$. Die entsprechenden K- und NH_4 -Salze sind unbeständig. Alle sind in H_2O sehr leicht löslich. $\text{WO}_2(\text{NaC}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2$, $5\text{H}_2\text{O}$, $\text{WO}_2(\text{KC}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{WO}_2(\text{NH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 2\text{H}_2\text{O}$ werden durch Alkohol als Syrup gefällt, der bald erstarrt. $\text{WO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2\text{Ba}$ entsteht durch Umsetzung.

Milchsäure, Phenylmilchsäure (Mandelsäure), Salicylsäure und Gallussäure bilden keine Verbindungen mit As_2O_3 und Sb_2O_3 . *Rosenheim.*

Das Gesetz der Kontraktion beim Lösen von Zucker in Wasser, von A. WOHL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 455—460.)

Aus einer ziemlich komplizierten theoretischen Ableitung, die hier nicht aufgeführt werden kann, kommt der Verf. zu der folgenden Formel für die Kontraktion einer Rohrzuckerlösung vom Gehalte x :

$$dv = 0.00303 \frac{x(1-x)}{1-\sigma x}.$$

$\sigma = 0.36965 = 1 - \frac{1}{s}$, wo s das spez. Gewicht des flüssig gedachten Rohrzuckers ist. Nun ist andererseits $dv = 1 - \sigma x - v$, woraus sich berechnet:

$$\text{das spez. Volumen einer Rohrzuckerlösung } v = (1 - \sigma x) - 0.00303 \frac{(1-x)}{1-\sigma x},$$

$$\text{das spez. Gewicht einer Rohrzuckerlösung } s = \frac{1 - \sigma x}{(1 - \sigma x)^2 - 0.00303 x(1-x)}.$$

Rosenheim.

Über die optische Drehrichtung der Asparaginsäure in wässerigen Lösungen, von ELLEN P. COOK. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 294—297.)

Bei 20° zeigt die aus l-Asparagin dargestellte Asparaginsäure eine Drehung von $[\alpha]_D = +4.36^\circ$, die mit steigender Temperatur abnimmt, bei $75^\circ 0'$ wird und bei $90^\circ [\alpha]_D = -1.86^\circ$ ist. In sauren Lösungen dreht die Asparaginsäure stark nach rechts, in alkalischen nach links (PASTEUR). Diese Erscheinungen hängen wahrscheinlich mit der elektrolytischen Dissoziation zusammen, indem in alkoholischer Lösung das Säureion $\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_4$ die Linksdrehung, das ursprüngliche Ion $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4$ dagegen die Rechtsdrehung veranlaßt. Der Wechsel der Drehrichtung mit der Temperatur läßt sich jedoch aus dieser Annahme nicht erklären. *Rosenheim.*

Über das Linienspektrum des Siliciums, von J. M. EDER und E. VALENTA.
(*Chem. News* 77, 206.)

Über die Verteilung des Titanoxyds auf der Erdoberfläche, von F. P. DUN-
NIGTON. (*Chem. News* 76, 221.)

Über Cerium, von O. BOUDOUARD. (*Compt. rend.* 125, 772.)

Es wurden Ceriumacetat und -sulfat bezüglich ihres Verhaltens gegen Wasserstoffsuperoxyd genau untersucht. Es zeigte sich, daß in Übereinstimmung mit den Angaben von Schützenberger das Ceroxyd kleine Mengen einer anderen Erde von geringerem Atomgewicht enthält. Diese Erde giebt durch Oxydation ein Dioxyd. Das Sulfat bildet bei Alkalisulfaten unlösliche Doppelsalze.

E. Thiele.

Über die Einheitlichkeit des „Cerium“ genannten Elementes, von WYROU-
BOFF und A. VERNEUIL. (*Compt. rend.* 125, 950.)

Verf. besprechen die Arbeit von BOUDOUARD (siehe vorstehendes Ref.) und erklären die anscheinend vorhandenen Widersprüche zu Gunsten ihrer Anschauungen (*Z. anorg. Chem.* 18, 236 Ref.).

E. Thiele.

Über das Cerium, von BOUDOUARD. (*Compt. rend.* 125, 1096.)

Antwort auf die vorstehend referierte Abhandlung. Der Verf. führt die Unterschiede seiner und WYROUBOFF's und VERNEUIL's Resultate auf die verschiedene Herkunft der verarbeiteten Materialien zurück.

E. Thiele.

Über das Atomgewicht des Ceriums, von WYROUBOFF und VERNEUIL. (*Compt. rend.* 125, 1180.)

Verf. erwidern nochmals auf die Einwendungen von BOUDOUARD. E. Thiele

Über Ceriumkarbid, von MOISSAN. (*Bull. soc. chim. Paris* [3] 17, 261.)

Ceriumkarbid von der Formel Ce_2C_3 bildet eine krystallinische Masse, gleich dem Calciumkarbid. Wasser zersetzt dasselbe unter Bildung von Gasen, bestehend aus Acetylen, Methan und flüssigen Kohlenstoffverbindungen, welche MOISSAN aus dem Zersetzungsrückstand mit Äther extrahieren konnte. Von den Halogenen wird es weit schwieriger angegriffen wie Lithiumkarbid, von Chlor erst gegen 230° .

E. Davidis.

Über die Einwirkung der Salpetersäure auf Zinn, von R. ENGEL. (*Compt. rend.* 125, 709.)

Verf. hat das Produkt untersucht, welches bei Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn entsteht. Bisher wurde dasselbe allgemein als m-Zinnsäure betrachtet, während die normale Zinnsäure durch Einwirkung einer Base auf Zinnchlorür entstehen sollte. Verf. fand, daß beide Produkte häufig Mischungen der beiden Säuren sind.

E. Thiele.

Geschichtliches über Zinnsäuren, von R. ENGEL. (*Compt. rend.* 125, 651.)

Verf. giebt eine kurze Zusammenstellung der experimentellen Daten seiner Untersuchungen und gelangt schließlic zu folgenden Ergebnissen:

Die reine m-Zinnsäure hat die Zusammensetzung $(SnO_2)_5H_2O$. Die aus dem Zinnchlorid isolierte Zinnsäure enthält 32.7% Wasser, entsprechend der Formel $SnO_2 \cdot 4H_2O$. An der Luft verändert sich dieser Körper unter Wasserverlust und teilweisem Übergang in m-Zinnsäure. Die Umwandlung der Zinnsäure in m-Zinnsäure in der Kälte ist eine begrenzte Reaktion. Bei der Umwandlung der Zinnsäure in m-Zinnsäure bildet sich wahrscheinlich als Zwischenprodukt eine Verbindung der beiden Säuren.

E. Thiele.

Über das Vorkommen und die Verarbeitung von Thorit, Monazit und Zirkon, von P. TRUCHOT. (*Chem. News* 77, 134, 145.)

Über das Parastanylchlorid, von R. ENGEL. (*Compt. rend.* 125, 464.)

Metastanylchlorid ist durch Schwefelsäure in seiner wässerigen Lösung nicht fällbar. Erhitzt man eine Lösung desselben in Salzsäure auf 100°, so wird sie durch Schwefelsäure fällbar. Das Zersetzungsprodukt des neuen Chlorids mit Wasser giebt nicht dasselbe Hydrat wie bei der Meta-Zinnsäure, sondern ein Hydrat mit 2 Molekülen Wasser weniger. Es entsteht also durch Kochen mit Wasser aus der Metazinnsäure eine neue Säure, welcher der Verf. den Namen Parazinnsäure giebt.

Die Verbindungen der beiden Säuren haben die folgenden Zusammensetzungen:

	Hydrat an der Luft getrocknet.	Hydrat im Vakuum getrocknet.	Chlorid.	Kaliumsalz.
Metazinnsäure:	$\text{Sn}_5\text{O}_{11}\text{H}_2.9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sn}_5\text{O}_{11}\text{H}_2.4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sn}_5\text{O}_9\text{Cl}_2.4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sn}_5\text{O}_{11}\text{K}_2.4\text{H}_2\text{O}$
Parazinnsäure:	$\text{Sn}_5\text{O}_{11}\text{H}_2.7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sn}_5\text{O}_{11}\text{H}_2.2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sn}_5\text{O}_4\text{Cl}_2.2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sn}_5\text{O}_{11}\text{K}_2.3\text{H}_2\text{O}$

E. Thiele.

Die Reaktion zwischen Blei und den Oxyden des Schwefels, von HENRY C. JENKINS und ERNEST A. SMITH. (*Journ. Chem. Soc.* 71, 666—675.)

Es wird nachgewiesen, daß die Gleichung $\text{PbS} + \text{PbSO}_4 = 2\text{Pb} + 2\text{SO}_2$, welche die theoretische Grundlage der Bleigewinnung bildet, eine reversible Reaktion ausdrückt. Hieraus erklären sich verschiedene bei diesem Prozeß beobachtete Anomalien. Die von HANNAY vermutete Bildung eines flüchtigen Körpers PbS_2O_2 nach der Gleichung: $2\text{PbS} + \text{O}_2 = \text{Pb} + \text{PbS}_2\text{O}_2$ findet nicht statt.

Rosenheim.

Über ein Doppeljodid des Bleis mit Kalium, von F. C. HUXLEY-BROOKS. (*Chem. News* 77, 191.)

Das Doppelsalz entsteht beim Versetzen einer Lösung von Bleinitrat mit einer gesättigten Lösung von Kaliumjodid, bis sich der entstandene Niederschlag wieder gelöst hat. Die Doppeljodide krystallisieren in feinen Nadeln von der Zusammensetzung $\text{PbJ}_2.2\text{KJ}$.

E. Thiele.

Halogendoppelsalze von Blei und Ammonium, von M. H. FONZES-DIACON. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 346—356.)

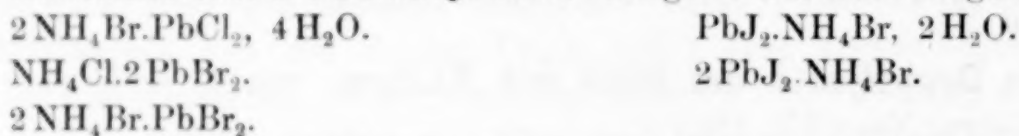
REMSEN hat bekanntlich ein Gesetz aufgestellt, nach welchem sich bestimmte Beziehungen ergeben bei der Doppelsalzbildung zwischen sauren und basischen Haloïdsalzen. Dasselbe besagt: Wenn eine Halogenverbindung eines Metalles sich mit der Halogenverbindung eines „basischen Elementes“ verbindet, so ist die Anzahl der Moleküle des basischen Salzes niemals größer, als die des Halogenmetalles, und zwar im allgemeinen kleiner, als die Anzahl der in diesem enthaltenen Halogenatome. Hiervon machen die Doppelsalze mit Chlorammonium vielfach eine Ausnahme, obwohl auch einige sich nach dem REMSEN'schen Gesetze bilden. REMSEN schreibt dieses einer eigentümlichen Kraft des Stickstoffes zu. Diese Ausnahmestellung des Stickstoffelementes veranlaßte den Autor zu seinen Untersuchungen über die Konstitution von Halogenverbindungen des Bleis mit Halogenammoniumsalzen. Verf. konnte feststellen, daß die zahlreichen, von ihm dargestellten Doppelsalze dem REMSEN'schen Gesetze gehorchten.

Die Halogenverbindungen des Pb lösen sich direkt in Lösungen der Ammoniumhalogenverbindungen auf. Die aus den Fällungen beim Abkühlen sich ausscheidenden, schön krystallinischen Doppelsalze zeigen je nach den Bedingungen verschiedene Konstitution. Da diese Salze meist aus sehr konzentrierten Lösungen sich ausscheiden, so ist der Niederschlag gewöhnlich ein Gemenge mehrerer Salze, und aus diesem Grunde sind den Verbindungen manchmal die kompliziertesten Formeln zugeschrieben worden. Die Doppelsalze, welche sich auf Zusatz von Wasser zersetzen, wurden mit einer schwachen Lösung der entsprechenden Halogenammoniumverbindung ausgewaschen; die abgesaugten und getrockneten Salze erwiesen sich unter dem Mikroskop als einheitliche Krystalle.

I. Ammoniumchlorid und Bleihalogensalze. ANDRÉ hat eine ganze Reihe Doppelsalze von NH_4Cl mit PbCl_2 beschrieben (*Compt. rend.* 96, 435).

Verf. konnte unter ähnlichen Bedingungen nur zwei charakterisierte Doppelsalzverbindungen von PbCl_2 mit NH_4Cl isolieren. Die eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{NH}_4\text{Cl}, 2\text{PbCl}_2$ oder $\text{Pb}_2\text{Cl}_5\text{NH}_4$ wird von Wasser dissoziiert, desgleichen die zweite, $2\text{NH}_4\text{Cl}, \text{PbCl}_2$ oder $\text{PbCl}_4(\text{NH}_4)_2$. — Mit NH_4Br und PbCl_2 erhielt Verf. nur die Verbindung $\text{NH}_4\text{Br} \cdot 2\text{PbCl}_2$. — NH_4Cl und PbJ_2 geben zwei Verbindungen, von welchen die eine kein NH_3 enthält. Dieselbe, ein wasserhaltiges Chlorojodid des Bleis, $3\text{PbJCl}, \text{H}_2\text{O}$, krystallisiert in langen klinorhombischen Nadeln. Die Mutterlauge liefert mattgelbe Nadeln von der Zusammensetzung $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{PbJ}_2, 2\text{H}_2\text{O}$. — PbF_2 lieferte nur Bleichlorofluorid PbFCl , welches BERZELIUS bereits als amorphes Pulver gewonnen hatte.

II. Ammoniumbromid und Bleihalogensalze. Dargestellt wurden folgende Salze:



III. Ammoniumjodid und Bleihalogensalze. Mit PbJ_2 und NH_4J wurde nur ein Doppelsalz, $3\text{PbJ}_2, 4\text{NH}_4\text{J}, 6\text{H}_2\text{O}$, auch unter den verschiedensten Versuchsbedingungen, erhalten. Die Zersetzung dieses Salzes durch Wasser ist eine wirkliche Dissoziation nach dem Gesetz von DITTE; durch Lösungen anderer Alkalihalogensalze wird dieses Doppelsalz nicht zersetzt, dagegen direkt durch Lösungen von sauerstoffhaltigen Salzen. Beim Lösen des Doppeljodids $3\text{PbJ}_2, 4\text{NH}_4\text{J}, 6\text{H}_2\text{O}$ in einer wässrigen NH_4Br -Lösung findet nach dem Abkühlen Ausscheidung des Salzes $\text{PbJ}_2, \text{NH}_4\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ statt. Mit NH_4Cl -Lösung entsteht die Verbindung $\text{PbJ}_2, \text{NH}_4\text{Cl}, 2\text{H}_2\text{O}$. Diese neuen Doppelsalze regenerieren beim Lösen in Ammoniumjodid wieder die Verbindungen: $3\text{PbJ}_2, 4\text{NH}_4\text{J}, 6\text{H}_2\text{O}$.

IV. Ammoniumfluorid und Bleihalogensalze. Wegen der leichten Zersetzlichkeit des Fluorammoniums konnte keine Doppelverbindung dargestellt werden.

Aus seiner Arbeit zieht Verf. folgende Schlussfolgerungen:

Alle im Laufe der Arbeit dargestellten Doppelhalogensalze gehorchen dem REMSEN'schen Gesetze. Da die gegenseitige Stellung der Halogene in diesen Doppelsalzen nicht festgestellt werden kann, so gruppiert man am besten die Halogene zusammen; diese werden dann dieselbe vereinigende Rolle spielen wie z. B. der O im PbO_2K_2 . Dadurch werden diese Halogensalze den Oxy-salzen genähert. Von den diesen Oxy-salzen entsprechenden Oxy-säuren würde der einfachste Typus der folgende sein: MX_3A . Diesem entsprechen die Salze

$\text{Pb}(\text{ClJ}_2)\text{NH}_4$, $2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Pb}(\text{BrJ}_2)\text{NH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Die typische Säure $\text{PbJ}_3\text{H} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ wurde von DITTE isoliert. — Dem zweiten Typus MX_4A_2 entsprechen die Verbindungen $\text{Pb}(\text{Br}_2\text{Cl}_2)(\text{NH}_4)_2$, $\text{PbCl}_4(\text{NH}_4)_2$ und $\text{PbBr}_4(\text{NH}_4)_2$. — Die wichtigste Gruppe leitet sich von dem Typus $\text{M}_2\text{X}_5\text{A}$ ab und umfaßt die Verbindungen: $\text{Pb}_2(\text{Br}_4\text{Cl})\text{NH}_4$, $\text{Pb}_2\text{Cl}_5\text{NH}_4$, $\text{Pb}_2\text{Br}_5\text{NH}_4$, $\text{Pb}_2(\text{BrJ}_4)\text{NH}_4$ und $\text{Pb}_2(\text{Cl}_4\text{Br})\text{NH}_4$. — Eine der Formel $\text{Pb}_2\text{X}_5\text{H}$ entsprechende Bleisäure ist bis jetzt noch nicht isoliert, wohl aber von DITTE eine analoge Hg-Verbindung $\text{Hg}_2\text{Cl}_5\text{H}$. — Die letzte Gruppe umfaßt ein komplexes Salz $\text{Pb}_3\text{J}_{10}(\text{NH}_4)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, welches mit der von DITTE dargestellten Säure $\text{Hg}_3\text{Cl}_{10}\text{H}_4$ vergleichbar ist. *E. Davidis.*

V. Gruppe.

Über die Atomgewichte des Stickstoffes, des Chlors und des Silbers, von A. LEDUC. (*Compt. rend.* 125, 299.)

Verf. hat die Dichten von Stickstoff und Kohlenoxyd auf das Genaueste bestimmt und gelangte unter Zugrundelegung von $\text{O}=16$ und $\text{C}=12.004$ zu den folgenden Zahlen:

$\text{N}=14.005$	$\text{Ag}=107.916$
$\text{H}=1.0076$	$\text{S}=32.056.$
$\text{Cl}=35.470$	

E. Thiele.

Über die Atomrefraktionen des Stickstoffs, von J. TRAUBE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 43—47.)

Der Verf. berechnet aus dem BRÜHL'schen Zahlenmateriel mit Hilfe seiner aus dem Volumen bestimmten Atomrefraktionen für Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff die Atomrefraktionen für Stickstoff.

Abweichend von BRÜHL's Ergebnissen findet er so den Wert derselben für dreiwertigen Stickstoff bei den verschiedenen Aminen, sowie bei Nitrilen merklich konstant $=2.63$ für die Wasserstofflinie C , während sich für Nitro-, Nitroso-, Azo- und Amoniumverbindungen, sowie für Oxime und Isocyanate ein wesentlich höherer Wert $=3.75$ (für dieselbe Wasserstofflinie) ergibt. Für die Oxime speziell bemerkt der Verf., daß sie sich sowohl ihrem optischen Verhalten, sowie ihrem molekularen Lösungsvolumen nach den Nitro- und Nitrosoverbindungen an die Seite stellen, nicht aber dem Hydroxylamin. Er nimmt daher für diese Körperklasse keinen Hydroxylsauerstoff, sondern etwa die Atomverkettung $\text{R}_1\text{R}_2\text{C} - \text{NH}$ an.

Rosenheim.

Die Oxydation des Stickstoffes durch elektrische Funken und Lichtbogen, von F. v. LEPEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 1027—1030.)

Bei der Oxydation von Stickstoff durch elektrische Entladungen in feuchter Luft, die bekanntlich außer Stickoxyden auch Salpetersäure liefert, sind die Versuchsbedingungen von großem Einfluß. Der Verf., der die Ausbeute an HNO_3 möglichst zu steigern suchte, hat in der vorliegenden Arbeit den Einfluß studiert, den die Form des Oxydationsgefäßes, die Elektroden, Funkenlänge, Stromstärke, Flüssigkeit u. s. w. auf die Bildung der Salpetersäure ausüben. Allgemeine Gesichtspunkte ließen sich nicht gewinnen. *Rosenheim.*

Beobachtungen über die Oxydation von Stickstoff, von LORD RAYLEIGH.
(*Journ. chem. Soc.* 71, 181—186.)

DAVY's Angabe, daß der in Wasser gelöste Stickstoff durch den elektrischen Strom zu HNO_3 oxydiert wurde, kann der Verf. bei sehr sorgfältigen Versuchen nicht bestätigen.

Bei der Oxydation des gasförmigen Stickstoffes durch den elektrischen Bogen hängt die Geschwindigkeit derselben nur wenig vom Druck, auffallenderweise jedoch stark von der GröÙe des verwendeten Gefäßes ab. Der Verf. beschreibt den von ihm bei der Argondarstellung zur Oxydation des Stickstoffes angewendeten Apparat. Rosenheim.

Über Nitrogurete, von H. PAULI. (*Zeitschr. Elektr.* 4, 437.)

GROVE hat vor einer Reihe von Jahren Metallstickstoffverbindungen beschrieben, die er auf elektrolytischem Wege erhalten hatte und denen er den obigen Namen gab. Er erhielt dieselben, indem er als positiven Pol in wässeriger Ammoniaksalzlösung ein vom Anion des Elektrolyts zu lösendes, leicht zu reduzierendes Metall verwandte. Er erhielt so z. B. mit Zink ein graues schwammiges Produkt, welches die Verbindung aus Stickstoff und Metall darstellen sollte. Verf. hat die Versuche wiederholt, konnte aber in den so erhaltenen Niederschlägen keinen Stickstoffgehalt nachweisen. Die Existenz derartiger Stickstoffmetallverbindungen muß also verneint werden. E. Thiele.

Über das spezifische Gewicht des flüssigen Ammoniaks, von A. LANGE.
(*Zeitschr. ges. Kälte-Indust.* 5, 39.)

Verf. hat das spezifische Gewicht des flüssigen Ammoniaks mit absolut luftfreiem Material neu bestimmt. Die Wägungen wurden in einer Bombe von 3.2286 kg Gewicht und 1.1714 Liter unter gleichzeitiger Beobachtung des bei den betreffenden Temperaturen herrschenden Überdruckes ausgeführt. Die bisherigen Angaben über das spezifische Gewicht des flüssigen Ammoniaks sind ziemlich schwankend. FARADAY giebt für 15° 0.731 an; ANDRÉEF bei 0° 0.6362, JAKY bei 0° 0.6234. Die Neubestimmungen ergaben:

Temp.	spez. Gew.
— 50°	0.6954
— 25°	0.6654
0°	0.6448
+ 25°	0.5993
+ 50°	0.5495
+ 75°	0.5111
+ 100°	0.4522. E. Thiele.

Über die Methoden der Untersuchung des technischen flüssigen Ammoniaks, von A. LANGE und W. HEFFTER. (*Chem. Ind.* 21, 1.)

Ammoniumhyperoxyd, von P. MELIKOFF und L. PISSATJEWSKY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 3144—3146.)

Bei Einwirkung einer ätherischen, konzentrierten Wasserstoffsuperoxydlösung von 20° auf eine ätherische Ammoniaklösung der gleichen Temperatur schied sich eine schwere, wenig bewegliche Flüssigkeit aus und zwar um so reichlicher, je tiefer die Temperatur lag. Arbeitet man bei der Temperatur der festen Kohlensäure, so erhält man einen dichten Krystallbrei, der die Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ aufweist. Die Verbindung hat große

Neigung, in Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd zu dissoziieren. Sie zeigt stark alkalische Reaktion und entwickelt mit Alkalien Ammoniak. In Wasser und Alkohol ist sie leicht, in Äther nicht löslich. *Rosenheim.*

Hydrazin, Wasserstoffhyperoxyd, Wasser, von J. W. BRÜHL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 162—172.)

Die Molekularrefraktionen des Hydrazins, Hydroxylamins und der Alkylsubstitutionsprodukte dieser Körper setzen sich direkt additiv aus den Atomrefraktionen der Elemente zusammen, während das Wasserstoffsuperoxyd eine weit höhere Molekularrefraktion zeigt als der gewöhnlich angenommenen Formel $\text{HO}-\text{OH}$ entspricht. Die zuerst genannten Körper entsprechen daher auch in ihren optischen Eigenschaften den einfachen Konstitutionsformeln $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ resp. H_2NOH ; für das Wasserstoffsuperoxyd hingegen wird die Annahme des vierwertigen Sauerstoffes, wie sie schon früher zur Erklärung der eminenten Dissoziationskraft des Wassers herangezogen wurde, notwendig. Demnach ist die Konstitution des Wasserstoffsuperoxyds $\text{HO}\equiv\text{OH}$. — Molekularer Sauerstoff zeigt ein noch höheres Refraktionsvermögen, als sich selbst aus H_2O_2 berechnet, während dieselbe Konstante für molekularen Stickstoff noch etwas kleiner ist, als sich aus seinen Verbindungen ergibt. Der Verf. nimmt daher eine verschiedene Konstitution der O- und der N-Molekül an, ohne jedoch eine spezielle Vorstellung über die Natur derselben zu äußern. *Rosenheim.*

Darstellung von Hydroxylaminsulfat im großen Maßstabe, von EDWARD DIVERS und TAMENCASA HAGA. (*Journ. Chem. Soc.* 69, 1665—1666.)

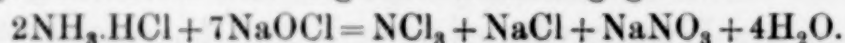
Modifikation von RASCHIG's Methode. Eine konzentrierte Lösung von 2 Mol. käuflichem Natriumnitrit und 1 Mol. Natriumkarbonat wird bei $2-3^\circ\text{C}$. bis zur sauren Reaktion mit SO_2 behandelt, dann mit wenig H_2SO_4 versetzt, wodurch sich die Hydroxylamindisulfosäure in Hydroxylaminsulfosäure und NaHSO_4 spaltet. Erstere wird zwei Tage bei $90-95^\circ$ hingestellt, wodurch vollständige Spaltung in Hydroxylamin und NaHSO_4 eintritt. Erniedrigung der Temperatur verlangsamt die Hydrolyse bedeutend. Nach dem Auskrystallisieren des Natriumsulfats erhält man das Hydroxylaminsulfat in einer Ausbeute von 118.8% des angewandten Nitrits. Ammoniumsalze werden nur sehr wenig gebildet. — Kaliumnitrit ist nicht anwendbar. *Rosenheim.*

Über Chlorstickstoff, von W. HENTSCHEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 1434—1437.)

Um ohne Gefahr mit dem Chlorstickstoff arbeiten zu können, verwendet der Verf. Lösungen dieses Körper in Benzol, CS_2 , Chloroform, Äther und Tetrachlorkohlenstoff. Er erhält dieselben, indem er den Chlorstickstoff aus Chlornatron und Salmiak darstellt und die gewonnene wässrige Lösung mit dem betreffenden Lösungsmittel ausschüttelt. Bei einigermaßen vorsichtigem Arbeiten sind diese Lösungen ganz ungefährlich. Sie zersetzen sich im Sonnenlichte schnell, indem z. T. Stickstoff, z. T. Ammoniak gebildet wird. Das Chlor wirkt auf die Lösungsmittel meistens chlorierend ein. Im zerstreuten Tageslichte sind die Lösungen einigermaßen haltbar. Vor allen Dingen gewähren sie den Vorteil, daß sie das Studium der Reaktionen zwischen Chlorstickstoff und organischen Körpern ermöglichen. *Rosenheim.*

Über die Zusammensetzung des Chlorstickstoffes, von W. HENTSCHEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 1792—1795.)

Bei der Darstellung von Chlorstickstoff nach dem vom Verf. früher angegebenen Verfahren durch Einwirkung von unterchlorigsaurem Natron auf Salmiak erhält man nur dann einen einheitlichen Körper von der normalen Zusammensetzung NCl_3 , wenn man auf 3 Mol. freies Chlor 2 oder mehr Mol. $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ anwendet. Bei Verwendung von mehr Chlor entstehen Körper von wechselnder Zusammensetzung die bis 5 Atome Chlor enthalten und als Lösungen von Cl in NCl_3 aufzufassen sind. — Die Stickstoffbestimmungen wurden volumetrisch durch Belichten abgewogener Mengen der benzolischen NCl_3 -Lösung ausgeführt. Chlor wurde durch Glühen mit Kalk oder titrimetrisch durch Schütteln mit Ammoniak und Zurücktitrieren des nichtverbrauchten NH_3 bestimmt. Die letztere Methode zeigte auffallenderweise stets nur $\frac{7}{8}$ der thatsächlich vorhandenen Chlormenge an. Für die Bildung des Chlorstickstoffes nach der obigen Reaktion soll folgende Gleichung gelten:



Rosenheim.

Zweckmäßige Gewinnung von Chlorstickstoff, von W. HENTSCHEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 2642).

Chlorstickstoff entsteht ähnlich dem früher (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 1434) angegebenen Verfahren auch durch Einwirkung einer mit Salzsäure versetzten Chlorkalklösung auf Salmiak. Ohne den Zusatz von Salzsäure findet die Bildung dieses Körpers nicht statt. Das angegebene Verfahren ist jedoch an enge Konzentrationsgrenzen gebunden.

Rosenheim.

Die Konstitution des sogenannten Jodstickstoffes, von FREDERICK D. CHATTAWAY. (*Journ. chem. Soc.* 69, 1572—1583.)

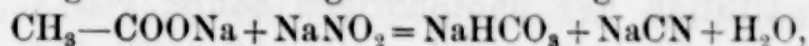
Zur Darstellung des Jodstickstoffes wurde eine Lösung von Jod in Jodkalium zu Ammoniak hinzugefügt. Der entstehende schwarze Körper — der übrigens auch in stets gleicher Zusammensetzung nach allen anderen Methoden entsteht — wird, nachdem alles freie Ammoniak aus ihm entfernt ist, durch Wasser zersetzt, so daß beim fortgesetzten Auswaschen schliesslich fast reines Jod auf dem Filter bleibt. Hierdurch erklärt es sich, daß bei früheren Arbeiten vielfach Körper mit verschiedenem Jodgehalt gefunden wurden. Gegen die übliche Annahme, daß der Jodstickstoff ein Substitutionsprodukt des Ammoniaks ist, sprechen folgende Thatsachen: 1. Es wird als Nebenprodukt nicht nur Ammonjodid, sondern auch Ammonhypoiodit gebildet. 2. Die Mengenverhältnisse der entstehenden Körper hängen sehr von den Versuchsbedingungen (Verdünnung u. s. w.) ab. 3. In sehr verdünnter Lösung bildet sich der schwarze Körper überhaupt nicht, sondern die Reaktion verläuft nach der Gleichung $2\text{NH}_4\text{OH} = \text{J}_2 + \text{NH}_4\text{J} + \text{NH}_4\text{JO} + \text{H}_2\text{O}$. 4. Ginge, wie gewöhnlich angenommen wird, die Reaktion nach der Gleichung $(X+1)\text{NH}_3 + 2 \times \text{J} = \text{NH}(3-x)\text{J}_x + x\text{NH}_4\text{J}$ vor sich, so könnte höchstens die Hälfte des Jods in den „Jodstickstoff“ übergehen, während thatsächlich unter günstigen Bedingungen sich mehr als die Hälfte im Niederschlage findet. 5. Bei Zersetzung durch Alkalien ist nie NH_2OH , $\text{NH}(\text{OH})_2$ oder $\text{N}(\text{OH})_3$ resp. HNO_2 und HNO_3 beobachtet worden, was beim Chlorstickstoff der Fall ist. 6. Jod bildet überhaupt nur schwierig Substitutionsprodukte. Der Verf. giebt dem Körper die Formel $\text{NH}_3 \cdot \text{J}_2$ und faßt ihn als

Jodammoniumjodid $\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \text{N} \diagdown \\ \text{H} \text{---} \text{J} \\ \diagdown \text{H} \diagup \\ \text{J} \end{array} \right)$ auf. Die verschiedenartigsten Zersetzungsreaktionen, die untersucht werden, lassen sich durch diese Formel erklären.

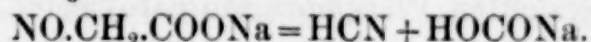
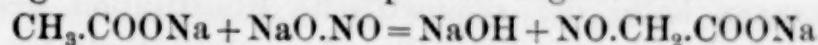
Die Analyse des Körpers wurde durch Zersetzung mit Thiosulfat bewirkt, wodurch er glatt in NH_3 und J zerfällt. Ersteres wurde mit Säure titriert, letzteres aus dem überschüssigem Thiosulfat ermittelt. *Rosenheim.*

Über eine Umwandlung von Nitriten in Cyanide, von WILHELM KERP.
(*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 610—612.)

Beim Erhitzen eines gleichmolekularen Gemenges von trockenem Natriumacetat und Natriumnitrit entweicht zunächst Wasser und Blausäure, dann tritt heftige Explosion ein. Setzt man vor dem Schmelzen das gleiche Gewicht Soda zu, so glimmt das Gemisch ohne Explosion lebhaft auf und die Schmelze enthält ziemlich viel Cyannatrium. Kaliumnitrit verhält sich ähnlich. Die Reaktion geht im ganzen nach folgender Gleichung vor sich:



doch werden folgende zwei Reaktionsphasen angenommen:



Ein Teil der Blausäure entweicht; ein Teil vereinigt sich mit dem freien Alkali. *Rosenheim.*

Über Fortschritte in der Fabrikation von Salpetersäure, von V. HÖBLING.
(*Oesterr. Chemiker-Zeitung* 1, 141.)

Untersuchungen über den Schwefelstickstoff, von W. MUTHMANN und E. SEITTER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 627—631.)

Durch Einleiten von Chlor in eine Suspension von N_4S_4 in Chloroform erhält man das dem bereits früher beschriebenen Bromid entsprechende Chlorid $\text{N}_4\text{S}_4\text{Cl}_4$ in gelben, leicht zersetzlichen Nadeln. Beim Behandeln von N_4S_4 mit S_2Cl_2 resultiert das bereits von DEMARCAY beschriebene Thiotrithiazylchlorid $\text{N}_3\text{S}_4\text{Cl}$ in nicht ganz reinem Zustande; völlig rein erhält man es aus N_4S_4 und Acetylchlorid. Beim Behandeln mit trockenem NH_3 explodiert dieser Körper. In Chloroform suspendiert, wird er durch NH_3 wieder z. T. in N_4S_4 zurückverwandelt. Beim Auflösen von $\text{N}_3\text{S}_4\text{Cl}$ in konz. HNO_3 erhält man das entsprechende Nitrat in großen, gelben, explosiblen Prismen. Das Bromid $\text{N}_3\text{S}_4\text{Br}$ entsteht aus dem Chlorid direkt durch Brom; das Jodid, ein ziegelrotes Pulver, aus dem Chlorid und KJ . Ebenso erhält man das Rhodanid $\text{N}_3\text{S}_4(\text{CNS})$ aus dem Chlorid und Rhodankalium. Den Thiotrithiazylverbindungen kommt vermutlich die Formel



zu, wo R ein einwertiges saures Radikal bedeutet. *Rosenheim.*

Der amorphe Phosphor, von A. BAUER. (*Oesterr. Chemiker-Zeitung* 1, 3.)

Verfasser bespricht die Entdeckung des amorphen Phosphors durch SCHRÖTTER im Jahre 1845 und die sich daran knüpfende Erfindung der Phosphorstreichhölzer. *E. Thiele.*

Über die Einwirkung des Wassers auf Trichlorphosphor; Phosphoroxychlorür, von A. BESSON. (*Compt. rend.* 125, 771.)

Durch Einwirkung von wenig Wasser auf Trichlorphosphor entsteht ein Phosphoroxylechlorür nach der Gleichung $\text{PCl}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HCl} + \text{POCl}$. Dieses Oylechlorür ist im überschüssigen Phosphortrichlorid löslich und kann als fester Körper nach Verdampfen desselben auf dem Wasserbade erhalten werden.

E. Thiele.

Über das Anhydrid der phosphorigen Säure, von A. BESSON. (*Compt. rend.* 125, 1032.)

Wenn man eine konz. Lösung von phosphoriger Säure, die mit viel Phosphortrichlorid überschüttet ist, auf dem Wasserbade im Rückflusskühler erhitzt, setzt sich ein hellgelber bis rötlich gelber Körper ab. Derselbe besteht zum größten Teil aus dem Anhydrid der phosphorigen Säure und ergab nach der Analyse die ungefähre Zusammensetzung P_2O . In geringeren Mengen sind ihm auch Phosphor und fester Wasserstoff beigemischt.

E. Thiele.

Über die Konstitution der phosphorigen Säure, von A. MICHAELIS und Th. BECKER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 1003—1009.)

CL. ZIMMERMANN hatte die symmetrische Konstitution der phosphorigen Säure aus dem von ihm dargestellten Phosphorigsäureäthylester, der beim Verseifen glatt in phosphorige Säure und Alkohol zerfällt, abzuleiten versucht. Da dieser Ester jedoch aus PCl_3 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ gewonnen war, so war es nicht angängig, von seiner Konstitution auf die der phosphorigen Säure zu schließen. Direkt aus PO_3H_3 dargestellte Ester waren aber bisher nicht bekannt. Die Verf. haben nun aus phosphorigsaurem Blei, PbHPO_3 , und Jodäthyl zunächst den sauren Ester $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_3\text{H}$ dargestellt, diesen durch metallisches Natrium in sein Na-Salz übergeführt und durch Einwirkung von Jodäthyl auf das letztere den neutralen Ester gewonnen. Von ZIMMERMANN'S Ester ist dieser durchaus verschieden, indem er, abgesehen von den physikalischen Konstanten, nicht Quecksilberchloridlösung reduziert. Hingegen erweist er sich als identisch mit dem aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{POCl}_2$ dargestellten Äthylester der Äthylphosphinsäure. Hiermit ist der Beweis für die unsymmetrische Konstitution der phosphorigen Säure erbracht.

Rosenheim.

Über die Einwirkung der arsenigen Säure auf Metalloxyde, Oxychloride und Amidochloride, von C. REICHARD. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 1913—1916.)

Tabellarische Zusammenstellung der qualitativen Reaktion bei Einwirkung von arseniger Säure in Ätznatron, Ammoniak bzw. Wasser gelöst auf einige Metalloxyde, Oxychloride und die beiden Quecksilberammine HgClNH_2 und $\text{Hg}_2\text{NH}_2\text{Cl}$.

Rosenheim.

Über die Anwendung einer mikrobiologischen Reaktion zum Nachweis des Arsens in Teerfarbstoffen, von G. MORBURGO und A. BRUNNER. (*Oesterr. Chemiker-Zeit.* 1, 167.)

Der Nachweis der kleinsten Mengen von Arsen gelingt sehr exakt nach einem Verfahren von GOSIO auf folgendem Wege: Man bringt das zu untersuchende Material in den Einschnitt einer rohen Kartoffel, kocht und sterilisiert dieselbe in einer Roux'schen Röhre, wodurch die etwa vorhandene Arsenverbindung der Kartoffel einverleibt wird. Man impft dann mit *Penicillium brevicaula* und hält auf einer Temperatur von 30°C . Die nach einem Tage

entstandene Kultur verbreitet, falls Arsen vorhanden war, einen starken Knoblauchgeruch, und kann man die Anwesenheit von Arsen auch noch auf chemischem Wege mittels des Arsenspiegels nachweisen. *E. Thiele.*

Über die Molekulargröße der Arsenamphidverbindungen, von E. SZARVASY und C. MESSINGER. (*Ber. deutsch chem. Ges.* 30, 1343—1347.)

Zahlreiche Untersuchungen der Dampfdichten der Verbindungen des Arsens mit den Elementen der Sauerstoffgruppe ließen gewisse Gesetzmäßigkeiten erkennen, die sich etwa folgendermaßen zusammenfassen lassen.

1. Die Arsenamphidverbindungen sind bei hoher Temperatur um so beständiger, je kleiner die Zahl der mit dem Arsen verbundenen Atome ist.

2. In der Reihe As_4O_6 , As_4S_4 , As_4Se_2 ist die Sauerstoffverbindung bei weitem die beständigste.

3. In den bei hoher Temperatur beständigen Verbindungen sind fünfwertiges Arsen, sowie unter einander gefundene Sauerstoff-, Schwefel- und Selenatome unwahrscheinlich. *Rosenheim.*

Über Arsenmonoselenid und die Dampfdichte des Selens, von EMERICH SZARVASY. (*Ber. deutsch chem. Ges.* 30, 1244—1248.)

Durch Zusammenschmelzen von Arsen mit Selen im Verhältnis 2As:1Se erhält man eine schwarze Schmelze, aus der man durch Sublimation unter Druck schwarze glänzende Krystalle von As_2Se erhalten kann. Die Dampfdichte dieses Körpers ist normal bei 950—1050°; unterhalb dieser Temperatur sind kompliziertere Moleküle vorhanden, oberhalb derselben dissoziierte. Die bei dieser Untersuchung notwendige Revision der Dampfdichtebestimmung des Selens ergab, daß bereits bei 900° die Moleküle dieses Körpers aus zwei Atomen bestehen; bis 1800° bleibt die Dampfdichte ungeändert. Die Existenz des oben beschriebenen As_2Se wurde nahe gelegt durch die anormale Dampfdichte des Arsenpentaselenids bei 1000°, welche sich nur durch einen vollständigen Zerfall in die Elemente oder durch Zerfall in As_2Se erklären läßt. Letztere Erklärung erweist sich durch die vorliegende Untersuchung als die richtigere. *Rosenheim.*

Über Seleno-Arsenate, von CARL MESSINGER. (*Ber. deutsch chem. Ges.* 30, 797—805.)

Durch die Einwirkung von Arsentriselendisulfid $\text{As}_2\text{Se}_3\text{S}_2$ und Arsendiselentrisulfid $\text{As}_2\text{Se}_2\text{S}_3$ auf Natriumhydroxyd und Natriumsulfhydrat, sowie durch eine Reihe ähnlicher Reaktionen wurde eine große Anzahl wohlcharakterisierter Verbindungen dargestellt, die sich als Arsenate erweisen, deren Sauerstoffgehalt partiell oder ganz durch Schwefel und Selen substituiert ist. Es wurden so gewonnen:

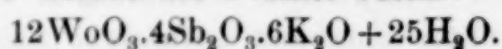
1. $\text{Na}_3\text{AsO}_5\text{SSe} + 10\text{H}_2\text{O}$ aus $\text{As}_2\text{Se}_3\text{S}_2 + \text{NaOH}$.
2. $\text{Na}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{SeO}_4 + 20\text{H}_2\text{O}$ aus $\text{As}_2\text{Se}_2\text{S}_3 + \text{NaOH}$.
3. $\text{Na}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_2\text{O}_8 + 20\text{H}_2\text{O}$ „ „ „
4. $\text{Na}_6\text{As}_2\text{S}_7\text{Se} + 16\text{H}_2\text{O}$ aus $\text{As}_2\text{Se}_2\text{S}_3 + \text{NaSH}$
5. $\text{Na}_3\text{AsS}_3\text{Se} + 8\text{H}_2\text{O}$ aus $\text{As}_2\text{Se}_3\text{S}_2 + \text{NaSO}$
6. $\text{Na}_3\text{AsS}_2\text{Se}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$
7. $\text{Na}_3\text{AsSSe}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$
8. $\text{Na}_6\text{As}_3\text{S}_2\text{Se}_3\text{O}_8 + 36\text{H}_2\text{O}$
9. $\text{Na}_6\text{As}_2\text{S}_2\text{SeO}_5 + 24\text{H}_2\text{O}$
10. $\text{Na}_6\text{As}_2\text{S}_5\text{Se}_3 + 16\text{H}_2\text{O}$

durch kompliziertere
Reaktionen.

Für die Bildung des einen oder anderen Körpers ist Löslichkeit der Produkte und Temperatur von Bedeutung. Merkwürdige Regelmäßigkeiten finden statt in Bezug auf Krystallwassergehalt Farbe und Löslichkeit. Für letztere ergibt sich die Regel: Ein Arsenat ist um so löslicher, je größer das Molekulargewicht des in dem Salze enthaltenen Säurerestes ist. Über die zahlreichen experimentellen Einzelheiten vgl. das Original. *Rosenheim.*

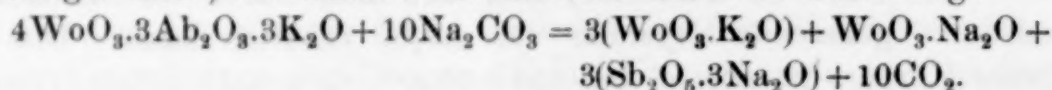
Über Antimonwolframverbindungen, von L. A. HALLOPEAU. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 170—75.)

Bei mehrstündigem Kochen von Antimonooxyhydrat, welches man durch Fällen von Kaliumdimetaantimoniat mit Salzsäure erhält, mit Kaliumparawolframat bildet sich ein Körper von der Zusammensetzung $4\text{WoO}_3 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}$ oder $2\text{WoO}_3 \cdot 3\text{KSbO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$, verschieden von der Verbindung, welche GIBBS seiner Zeit darstellte und welche die Formel besaß:



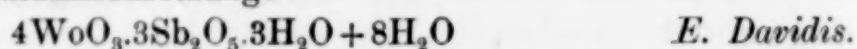
Für die Bildung der Verbindung ist es notwendig, daß die Ausgangsmaterialien neutral sind.

Kaliumantimonwolframat krystallisiert in prismatischen Krystallen, welche auf den polarisierten Lichtstrahl stark einwirken. Schmilzt man dieselben mit überschüssiger Soda, so entsteht Kohlensäure nach der Gleichung:



Nimmt man die Schmelze mit sodahaltigem Wasser auf, so bleiben prismatische Krystalle von saurem Natriumantimoniat ($\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}$) zurück. Kaliumantimonwolframat wird durch Mineralsäuren unter Bildung von gelber Wolframsäure zersetzt. Schwefelwasserstoff fällt Antimon und Wolfram; Metallsalze geben unlösliche Niederschläge.

Antimonwolframsäure wird aus dem Silbersalz mit Salzsäure ohne Überschuß mit nachfolgender Konzentration der Lösung erhalten. Sie bildet eine glasige Masse von der Zusammensetzung:



Über Phosphor-Antimon und Phosphor-Zinn, von M. RAGG. (*Oesterr. Chemiker-Zeit.* 1, 94.)

Verf. konnte die Angaben von RAMSAY und IVOR, daß bei Einwirkung von Phosphor auf Antimontribromid in Schwefelkohlenstofflösung Phosphorantimon entsteht, nicht bestätigen; Phosphorzinn wurde in reiner Form in der Weise dargestellt, daß man käufliches Phosphorzinn solange mit Quecksilber extrahierte, bis noch Zinn in Lösung ging. Das überflüssige Quecksilber wurde dann abdestilliert und es hinterblieben bleigraue graphitähnliche Blätter, welche die Zusammenstellung Sn_3P zeigten. *E. Thiele.*

Über einige Verbindungen des dreiwertigen Vanadiums, von J. LOCKE und G. H. EDWARDS. (*Amer. chem. Journ.* 20, 594.)

Durch Einleiten von Wasserstoff in Vanadinsäurelösung entsteht eine grüne Lösung, die bisher noch wenig untersucht worden ist. Sie enthält nach den Untersuchungen von ROSCOE Salze des dreiwertigen Vanadiums. Die Verfasser haben Vanadinhydroxyd durch Reduktion von Vanadyldichlorid mit Natriumamalgam im Wasserstoffstrom und Fällung des Hydroxyds durch Ammoniak dargestellt. Aus diesem wurden unter sorgfältigem Ausschluss von Luft die Salze des dreiwertigen Vanadiums hergestellt. Das Vanadintrichlorid

$\text{VCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ krystallisiert in rhombischen Krystallen und ist ein sehr hygroskopischer Körper. Beim Vermischen von Vanadintrichlorid mit Kaliumchlorid in konz. Salzsäure entstanden grüne Krystalle, welche wahrscheinlich die Zusammensetzung KVCl_4 besitzen. Vanadintribromid $\text{VBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ krystallisiert leicht und ist ebenfalls ein leicht zersetzbarer Körper. Ein Kaliumvanadiumcyanid K_3VCN_6 wurde dargestellt, indem man Vanadiumtrichlorid mit einer konzentrierten Lösung von Cyankalium zusammenbrachte. Die Lösung nimmt eine weinrote Farbe an, aus welcher sich auf Zusatz von Alkohol das Kaliumvanadiumcyanid absetzte. In reiner wässriger Lösung ist das Salz sehr unbeständig. Die Lösung des Kaliumvanadiumcyanids giebt mit neutralen Lösungen von Metallsalzen gefärbte Niederschläge, die gleichfalls Doppelsalze sind. Die freie Vanadincyanwasserstoffsäure existiert nicht, ihr Ammonium- und Natriumsalz bilden sehr unbeständige Lösungen und waren in fester Form nicht zu erhalten. In ähnlicher Weise wie das Cyanid wurde auch das Kaliumvanadinrhodanid $\text{K}_3\text{VCNS}_4\text{H}_2\text{O}$ erhalten. Die Lösung des reinen Salzes besitzt eine grüne Farbe und hält sich nur bei Gegenwart von überschüssigem Rhodankalium.

E. Thiele.

Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Vanadate, von J. LOCKE.
(*Amer. chem. Journ.* 20, 373.)

Die Sulfovanadate sind zuerst von KRÜSS und OHNMAIS durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Vanadate in alkalischer Lösung in reiner Form dargestellt worden. Verfasser hat die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf Vanadate, die auf $500-700^\circ$ in einem Porzellanschiffchen erhitzt wurden, näher untersucht. Es entstand dabei das Sulfovanadat $\text{Na}_3\text{VOS}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, welches in allen Eigenschaften mit dem von KRÜSS beschriebenen übereinstimmte. Der analoge Versuch mit Natriumpyrovanadat ergab die Verbindung $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7\text{S}_5$, welches Sulfovanadat bisher noch nicht beschrieben worden ist. Es schmilzt leicht zu einer dunklen, braunen Flüssigkeit und erstarrt beim Abkühlen in einer dem Permanganat ähnlichen krystallinischen Masse. An der Luft entzündet sich der erhitzte Körper von selbst. Das Salz ist außerordentlich hygroskopisch und zersetzt sich in wässriger Lösung sehr schnell. Versuche, in gleicher Weise die Sulfovanadate der Schwermetalle herzustellen, gaben keine vollkommen befriedigende Resultate. Von Blei konnte ein Körper von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7\text{S}_2$ erhalten werden.

E. Thiele.

Gruppe VI.

Beitrag zum Studium des Sauerstoffes bei niedrigen Drucken, von R. THREEFALL und F. MARTIN. (*Chem. News* 76, 283.)

Nach Beobachtungen von BOHR behält Sauerstoff bei einem Druck unterhalb 0.7 mm kein konstantes Volumen. Verf. hat untersucht, ob diese Erscheinung auf Bildung von Ozon zurückzuführen sei; es ergab sich jedoch, daß durch einfache Anwendung sehr geringen Druckes aus Sauerstoff kein Ozon gebildet wird.

E. Thiele.

Die technische Gewinnung von Sauerstoff und deren wissenschaftliche Bedeutung, von W. GIERDES. (*Zeitschr. kompr. u. flüss. Gase* 2, 524.)

Als brauchbarstes Verfahren wird die GRIEN'sche Methode beschrieben, welche auf der von BOUSINGAULT gefundenen Thatsache beruht, daß Baryumoxyd

beim Glühen an der Luft Sauerstoff daraus aufnimmt und sich in Baryumsuperoxyd verwandelt. Letzteres wird dann bei hoher Temperatur (ca. 800°C.) wieder in freien Sauerstoff und von neuem verwertbares Baryumoxyd gespalten.

E. Thiele.

Über die Abscheidung von Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft, von

G. KASSNER. (*Zeitschr. kompr. u. flüss. Gase* 2, 54.)

Der Verf. beschreibt das ihm patentierte Verfahren zur Herstellung von Sauerstoff durch Zersetzung von Calciumplombat mittels Kohlensäure und darauffolgendes schwaches Erhitzen des entstandenen Gemenges von Bleisuperoxyd und kohlensaurem Kalk. Das zurückbleibende Gemisch von Bleioxyd und Calciumoxyd wird durch einfaches Überleiten von Luft bei Glühhitze wieder zu Calciumplombat regeneriert.

E. Thiele.

Über die sogenannte „Aktivierung“ des Sauerstoffes und über Superoxydbildung, von C. ENGLER und W. WILD. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 1669—1681.)

Bei den vielen bekannten Oxydationsprozessen, welche eine Aktivierung von Sauerstoff veranlassen, tritt nach dem Verf. nicht zunächst eine Spaltung des O-Moleküls und dann Oxydation ein, sondern primär wirkt das ganze Molekül O_2 oxydierend, indem sich zunächst Superoxyde bilden, und diese können dann die Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffes leicht abgeben, wie alle Superoxyde. So wurde gefunden, daß bei der schon von JORISSEN studierten Oxydation des Triäthylphosphins durch Sauerstoff nicht ein Atom, sondern ein Molekül O pro Mol. $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ aufgenommen wird, indem sich ein auch auf anderem Wege dargestelltes Superoxyd bildet, das später sich in Diäthylphosphinsäureester umlagert. Ebenso wird bei der Oxydation von Aldehyden in Gegenwart von Säureanhydriden pro Molekül Aldehyd 1 Molekül O aufgenommen, wie die Verf. durch Titration mit Jod nachweisen konnten. Die merkwürdigen Vorgänge bei der Oxydation von Phosphor lassen sich gleichfalls durch die von den Verf. aufgestellte Hypothese erklären und auch die von VIKTOR MEYER beobachtete Bildung von O bei der Oxydation von H und CO kann so interpretiert werden.

Rosenheim.

Der Vorgang der Sauerstoffaktivierung, von W. P. JORISSEN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 1951—1953.)

Einige Einwände gegen die „Superoxydtheorie“ von ENGLER und WILD (vergl. das obige Referat). Der Verf. glaubt, daß nicht alle Oxydationserscheinungen auf denselben Mechanismus zurückführbar sind.

Rosenheim.

Weitere Beobachtungen über die Entwicklung von Sauerstoffgas bei Reduktionen, von K. FRENZEL, S. FRITZ und VIKTOR MEYER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 2515—2519.)

Die merkwürdige, von V. MEYER beobachtete Erscheinung, daß bei der Oxydation von Wasserstoff und Kohlenoxyd durch saure Permanganatlösung eine starke Sauerstoffentwicklung auftritt, hatte ein Analogon gefunden in der Beobachtung ERDMANN's, daß bei der Reduktion von Rubidiumoxyd durch Wasserstoff gleichfalls O entwickelt wird. Zur Erklärung dieses Vorganges nimmt ERDMANN die intermediäre Bildung von H_2O_2 an. Zur Prüfung dieser Hypothese haben nun die Verf. eine Reihe von Versuchen auf trockenem Wege angestellt, bei denen z. T. die Bildung von H_2O_2 ganz ausgeschlossen war. Kaliumpermanganat, Silberoxyd, Kaliumsuperoxyd etc. wurden im H-, CO-

oder CO_2 -Strom erhitzt und dabei meistens eine Sauerstoffentwicklung beobachtet. Beim Kaliumsuperoxyd ist diese durch die folgenden Gleichungen erklärt: 1) $\text{K}_2\text{O}_4 + \text{CO} = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2$, 2) $\text{K}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2 = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{O}_3$, 3) $\text{K}_2\text{O}_4 + \text{H}_2 = 2\text{KOH} + \text{O}_2$. Bei den übrigen Körpern tritt bei der Reduktion durch H und CO eine solche Temperatursteigerung ein, daß dadurch eine Zersetzung, d. h. eine Sauerstoffentwicklung hervorgerufen wird. Die ERDMANN'sche Hypothese ist also keineswegs haltbar. Rosenheim.

Über die Zusammensetzung des Wassers des Atlantischen Oceans, von C. J. S. MAKIN. (*Chem. News* 77, 155, 171.)

Die Auffindung von Verunreinigungen in verflüssigter Luft, von J. DEWAR. (*Zeitschr. kompr. u. flüss. Gase* 1, 193.)

Es wird der Apparat beschrieben, mit Hilfe dessen man durch Verflüssigung der Luft diejenigen Bestandteile isoliert, welche sich bei ungefähr -210° und gewöhnlichem Druck nicht verflüssigen. Diese Methode gestattet z. B. in einem Gemisch von 1 Teil Wasserstoff und 1000 Teilen Luft den ersteren noch deutlich nachzuweisen. E. Thiele.

Oxyliquit, von F. LINDE. (*Zeitschr. kompr. u. flüss. Gase* 2, 62.)

Oxyliquit nennt Verf. ein neues Sprengmittel, welches auf der Verwendung von flüssiger Luft beruht. Letztere hinterläßt bekanntlich beim langsamen Verdampfen ein sehr sauerstoffreiches Gemisch, welches, mit oxydierbaren Substanzen zusammengebracht und mittels Knallquecksilber entzündet, die Oxydation unter intensiver Explosionserscheinung vollzieht. Durch die besonderen Eigenschaften der flüssigen Luft ist die Verwendung des Sprengmittels natürlich nur für bestimmte Zwecke möglich. Als Hauptvorteil wird der billige Preis (1 kg Sprengstoff erfordert 4—5 Pferdekraftstunden) gerühmt. E. Thiele.

Über die angebliche Zerlegung des Schwefels, von H. ALEXANDER. (*Zeitschr. Elektrochem.* 5, 93.)

Durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlorsilber und Schwefelsilber hat GROSS vor einiger Zeit das Auftreten eines bisher unbekannten Körpers konstatieren zu können geglaubt (*Zeitschr. Elektrochem.* 4, 1). Er nannte dieses angeblich neue Element Bythium. Verf. hat die Angaben von GROSS nachgearbeitet und die erhaltene Schmelze nach zweistündigem Erhitzen und Elektrolysieren genau analysiert. Er fand, daß die Schmelze die gleichen Mengen an Silber, Chlor und Schwefel enthielt, die bei dem Versuch angewandt waren. Ein Reaktionsprodukt, welches nach den Angaben von GROSS durch Behandeln der Schmelze mit Ätzkali und Salpeter im Silbertiegel zurückbleiben sollte, konnte in keiner Weise nachgewiesen werden. Der Verf. schließt daraus, daß bei Elektrolyse von geschmolzenem Chlorsilber und Schwefelsilber eine Zerlegung des Schwefels nicht stattfindet. E. Thiele.

Bildung von Metallsulfiden durch mechanische Einwirkung, von L. FRANCK. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 504—506.)

Nach der Beschreibung von bekannten Bildungsweisen von Metallsulfiden durch direkte Vereinigung der Komponenten schildert Verf. die eigene, folgende Beobachtung: Beim Reiben eines Gemenges von Schwefelblumen und feinem Aluminiumpulver zwischen zwei Blättern Schreibpapiers entwickelt sich Schwefelwasserstoff, desgleichen mit Magnesiumpulver und Schwefel. Die Temperaturerhöhung ist gering und es entsteht Aluminiumsulfid, bzw. Magnesiumsulfid, die bei der Zersetzung an der Luft Schwefelwasserstoff entwickeln. Der gleiche

Vorgang entsteht, wenn man eine Aluminiumtafel mit Schwefelblüte reibt. Die Tafel bleibt kalt; es entwickelt sich H_2S . Reibt man aber eine Silberplatte mit Schwefelblüte, so bildet sich unter Schwarzwerden des Metalles Schwefelsilber, so zwar, daß man bei fortgesetztem Reiben dasselbe mit dem Messer wegnehmen kann. Ebenso verhalten sich Kupfer und Blei. Es rührt dieses daher, daß die Schwefelverbindungen dieser Metalle luftbeständig sind. *E. Davidis.*

Über die Zersetzung von konzentrierter Schwefelsäure durch Blei bei gewöhnlicher Temperatur, von C. BASKERVILLE und F. W. MILLER. (*Chem. News* 77, 191.)

Über die Reaktion des Wasserstoffes auf Schwefelsäure. Einfluß des Sauerstoffes auf die Zersetzung der Halogenwasserstoffsäuren durch Metalle und speziell Quecksilber. Direkte Einwirkung von Schwefelsäure auf Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur von D. BERTHELOT. (*Compt. rend.* 125, 743.)

Der Verfasser giebt die thermochemischen Daten bezüglich der drei Reaktionen. *E. Thiele.*

Eine neue Reihe von gemischten Sulfaten der Vitriolgruppe, von ALEXANDER SCOTT. (*Journ. chem. Soc.* 71, 564—568.)

Durch Vermischen äquivalenter Mengen zweier Sulfate in konz. Lösung und Hinzufügen des gleichen Volumens konz. Schwefelsäure wurde eine ganze Reihe von Salzen dargestellt, denen die allgemeine Formel $(M.N)SO_4 + H_2O$ zukommt, in der M und N Metalle der Vitriolgruppe darstellen. Folgende Kombinationen wurden untersucht: Cu—Fe (in verschiedener Zusammensetzung), Cu—Ni, Cu—Zn, Cu—Mg, Cu—Mn, Cu—Co, Fe—Zn, Fe—Mn, Fe—Cr, Co—Ni, Zn—Cr, Cu—Be, Ni—Cd etc. Auch das einfache Salz $FeSO_4 + 1 H_2O$ wurde gewonnen. *Rosenheim.*

Über Sulfurylchlorid, von B. PAWLEWSKY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 765—767.)

Neubestimmung der physikalischen Konstanten des Sulfurylchlorids:

Korrigierte Siedetemperatur $69.1-69.2^\circ$ bei $B_{760} = 760$ mm; spezifisches Gewicht $d_{20}^{20} = 1.66738$; Molekularrefraktion $R_M = 35.92$, während sich aus den Atomrefraktionen der Elemente berechnet $R_M = 35.89$.

Schon bei 160° beginnt die Dissoziation des Sulfurylchlorids und bei 316° ist der Dampfdruck, der normal = 4.67 ist, $D_{316^\circ} = 3.82$. Die früheren Angaben über Dampfdichte und Dissoziation sind also falsch. Versuche zur Feststellung der kritischen Temperatur verliefen infolgedessen resultatlos.

Rosenheim.

Über die Einwirkung von Cyaniden auf Thiosulfate, von L. DOBBIN. (*Chem. News* 77, 131.)

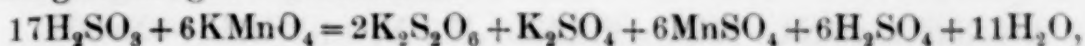
Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung: $K_2S_2O_3 + KCN = K_2SO_3 + KCNS$ unter fast quantitativer Bildung von Kaliumrhodanid. *E. Thiele.*

Unsere Kenntnisse und Anschauungen über die elektrolytische Bildung der Überschwefelsäure, von FRANZ RICHARZ. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 1826—1827.)

Bildung von Dithionsäure bei der Oxydation von schwefliger Säure mit Kaliumpermanganat, von THOMAS S. DYMOND und FRANK HUGHES. (*Journ. chem. Soc.* 71, 314—318.)

Bei der Titration von H_2SO_3 mit Permanganat unter Umständen, die eine Verflüchtigung der schwefligen Säure oder Oxydation durch die Luft aus-

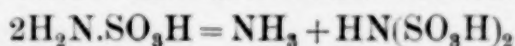
geschlossen, wurden stets nur 88.9% der zur Oxydation in H_2SO_4 erforderlichen Menge Permanganat verbraucht. Es wurde hieraus auf die Bildung einer intermediären Oxydationsstufe — Dithionsäure — geschlossen. Thatsächlich konnte diese durch Einwirkung von Permanganat auf H_2SO_3 dargestellt werden. Die Reaktionsgleichung wäre demnach



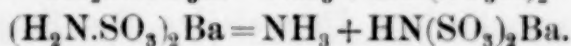
nach welcher 88.2% des für die vollständige Oxydation erforderlichen Sauerstoffes verbraucht werden müßten. Von Temperatur, Acidität und Verdünnung ist die Reaktion unabhängig. *Rosenheim.*

Amidosulfonsäure, von EDWARD DIVERS und TAMEMASA HAGA. (*Journ. chem. Soc.* 69, 1634—1653.)

Die ausgiebigsten Methoden zur Darstellung der Amidosulfonsäure sind die Einwirkung von SO_2 auf Hydroxylaminsulfat und auf Natriumnitrit. Die Eigenschaften der freien Säure sowie die Darstellung und Eigenschaften der Salze werden ausführlich beschrieben. Beim Erhitzen geht eine merkwürdige Umwandlung der freien Säure und ihrer Salze vor sich, z. B.



oder



Es bildet sich Imidosulfonsäure und Ammoniak; erstere wird dann beim stärkeren Erhitzen vollständig zersetzt. *Rosenheim.*

Die molekulare Leitfähigkeit der Amidosulfonsäure, von FOGI SAKURAI. (*Journ. chem. Soc.* 69, 1654—1662.)

Amidosulfonsäure.

Natriumamidosulfonat.

$$\mu_{32} = 295.78$$

$$\mu_{32} = 84.25$$

$$\mu_{64} = 324.86$$

$$\mu_{64} = 87.79$$

$$\mu_{128} = 341.87$$

$$\mu_{128} = 90.52$$

$$\mu_{256} = 359.20$$

$$\mu_{256} = 92.04$$

$$\mu_{512} = 361.95$$

$$\mu_{512} = 93.90$$

$$\mu_{1024} = 366.46$$

$$\mu_{1024} = 94.51$$

$$\mu_{\infty} = 373.97.$$

Bei 32 l Verdünnung sind 79.09%, bei 1024 l schon 97.99% der Säure dissoziiert. Sie erweist sich also als eine erheblich stärkere Säure als ihre hypothetische Muttersubstanz, die schwefliche Säure. Dies kann auffallen, da Amidogruppen sonst stets den Säurecharakter abschwächen. *Rosenheim.*

Physiologische Wirkung der Amidosulfonsäure, von OSKAR LOEW. (*Journ. chem. Soc.* 69, 1662—1666.)

Auf Phanerogamen wirkt die Amidosulfonsäure schon in sehr verdünnter Lösung giftig, während sie niedrige Pflanzen nicht affiziert. Bakterien können sie sogar als Quelle für Stickstoff benutzen. *Rosenheim.*

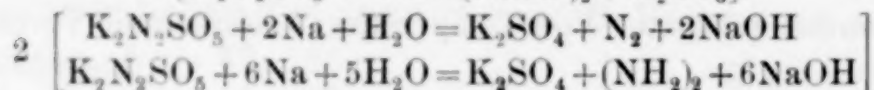
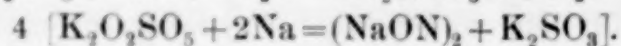
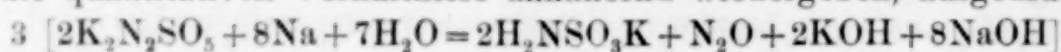
Imidosulfonate (Teil II), von EDWARD DIVERS und TAMEMASA HAGA. (*Journ. chem. Soc.* 69, 1620—1634.)

Eingehende Beschreibung der zum Teil schon früher dargestellten Salze der Imidosulfonsäure. Besprochen werden die Ammonium-, Natrium-, Baryum-, Strontium-, Calcium-, Blei-, Silber- und Quecksilbersalze, sowie eine Anzahl von Doppelverbindungen, besonders solche des Quecksilbers. *Rosenheim.*

Die Reduktion der Nitrososulfate, von EDWARD DIVERS und TAMEMASA HAGA. (*Journ. chem. Soc.* 69, 1610—1620.)

Bei der Reduktion des Nitrososulfats durch Natriumamalgam bilden sich

Hydrazin, Ammoniak, Hyponitrit, Stickoxydul und Stickstoff, sowie beträchtliche Mengen von Sulfat und Sulfit und Amidosulfate. Hydroxylamin wird — entgegen der früheren Angabe — nicht gebildet. Die neben einander laufenden Reaktionen werden durch die folgenden Gleichungen, die in ihrer Gesamtheit auch die quantitativen Verhältnisse annähernd wiedergeben, ausgedrückt:



Die von RASCHIG gegebene Strukturformel der Nitrososulfate $\text{ON} \cdot \text{N} < \begin{smallmatrix} \text{OK} \\ \text{SO}_3\text{K} \end{smallmatrix}$ halten die Verf. für unzuweckmäßig, da sie die Zersetzungen nicht erklärt. Mit verdünntem Alkohol bildet Kaliumnitrososulfat äthylschwefelsaures Kali und KOH neben Stickoxyd und etwas Aldehyd. Schon beim Erwärmen auf 91—108° explodiert der Körper, wobei seine Temperatur auf 130° steigt. *Rosenheim.*

Über einige selenhaltige Doppelsalze, von J. F. NORRIS. (*Amer. Chem. Journ.* 20, 490.)

Verf. beschreibt verschiedene Doppelsalze des Selenbromids, des Selenoxybromids, des Selenoxychlorids und der Selensäure mit Trimethylamin- und Dimethylaminchlorid und -bromid. *E. Thiele.*

Über die Spektren von Sauerstoff, Schwefel und Selen, von C. RUNGE und F. PASCHEN. (*Chem. News* 76, 255.)

Die Verfasser haben das Linienspektrum von Sauerstoff, Schwefel und Selen untersucht, welche beim Durchgang der Entladungen eines Induktionsapparates durch die verdünnten Gase entstehen. Bekanntlich wird hierbei zunächst ein Bandenspektrum sichtbar, welches jedoch unter gewissen Bedingungen von einem Linienspektrum begleitet wird. Dieses letztere ist durchaus verschieden von demjenigen Linienspektrum, welches in gleicher Weise entsteht, wenn man in den Stromkreis des Induktionsapparates eine Leydener Flasche zur Erzeugung einer Funkenstrecke einschaltet. Für diese neue Art von Spektren schlugen die Verf. den Namen Serienspektrum vor. Die einzelnen Linien zeigten einen gesetzmäßigen Zusammenhang und konnten zu Serien vereinigt werden, welche dem RYDBERG'schen Gesetz folgen, auch bestehen deutliche Beziehungen zwischen den Serienspektren der drei verwandten Elemente. *E. Thiele.*

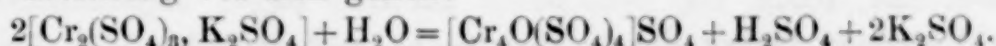
Über ein Doppelkarbonat des Natriums mit einwertigem Chrom, von G. BAUGÉ. (*Compt. rend.* 125, 1177.)

Bei Einwirkung einer Sodalösung auf noch feuchtes essigsaures Chrom geht letzteres zunächst in Lösung. Es fällt dann nach kurzer Zeit ein rotbrauner Körper nieder, der zunächst mit kochendem Wasser und dann mit Alkohol gewaschen wird. Das so erhaltene Doppelkarbonat bildet zwei Hydrate von der Formel $\text{CO}_3\text{CrCO}_3\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CO}_3\text{CrCO}_3\text{Na}_2\text{H}_2\text{O}$. An trockener Luft ist es ziemlich beständig, oxydiert sich aber schneller bei Gegenwart von Wasserdampf. *E. Thiele.*

Einfluß der Hitze auf wässrige Lösungen von Chromalaun, von MARGARETE DONIE DOUGAL. (*Journ. chem. Soc.* 69, 1526—1530.)

Die durch Erhitzen grün gewordene Lösung von Chromalaun hat ein geringeres spez. Gewicht als die ursprüngliche violette Lösung. Läßt man die

beiden Lösungen in Wasser hineindiffundieren, so zeigt sich, daß von der grünen Lösung auf die gleiche Menge Chrom mehr Schwefelsäure diffundiert als von der violetten. Es entspricht dies der Bildung einer kolloidalen „Chromschwefelsäure“, die langsamer diffundiert. Die Bildung derselben soll nach folgender Gleichung vor sich gehen:



Rosenheim.

Über die Geschwindigkeit der Reduktion der Chromsäure durch phosphorige Säure, von G. VIRARD. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **17**, 213—118.)

Über die Trennung von Chromsäure; 1. Trennung von Eisen, von H. BREARLEY. (*Chem. News* **77**, 49.)

Ferrisalze scheinen mit Chromsäure unbeständige Verbindungen zu bilden, welche veranlassen, daß bei Fällung des Ferryhydroxyds der Niederschlag einen Teil Chromsäure mitreißt. Verwendet man z. B. die theoretische Menge von Alkali, so enthält der Niederschlag bis zu 75% der Chromsäure. Völlig frei von Chrom bleibt der Niederschlag nur bei Anwendung großer Überschüsse des alkalischen Fällungsmateriales.

E. Thiele.

Abscheidung der Chromsäure; 2. Trennung von Mangan, von H. BREARLEY. (*Chem. News* **77**, 131.)

Als beste Methode zur Trennung des Mangans von der Chromsäure betrachtet der Verf. das Verfahren mit Ammoniak und Brom und die Methode von Gibbs, Fällung des Mangans mittels Ammoniak und Natriumphosphat als Doppelphosphat von Mangan und Ammonium.

E. Thiele.

Abscheidung der Chromsäure; 3. Trennung von Aluminium, von H. BREARLEY. (*Chem. News* **77**, 179.)

Am besten gelingt die Trennung der Thonerde durch Fällung mit Natriumphosphat im großen Überschufs.

E. Thiele.

Abscheidung der Chromsäure; 4. Trennung von Chrom, von H. BREARLEY. (*Chem. News* **77**, 216.)

Ein großer Überschufs von Soda fällt Chromhydrat frei von Chromsäure, doch wird immer ein Teil des Niederschlages im Überschufs des Fällungsmittels gelöst bleiben. Die besten Resultate giebt eine Mischung von Soda mit Phosphaten.

E. Thiele.

Ein Chromtetroxyd und Salze der Überchromsäure, von O. F. WIEBE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **30**, 2178—2189.)

Beim Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zu einer mit Äther überschichteten Chromsäurelösung erhält man bekanntlich eine tiefblaue ätherische Lösung von „Überchromsäure“. Bringt man diese unter gewissen Vorsichtsmafsregeln mit Ammoniak zusammen, so erhält man eine bräunliche Flüssigkeit, aus der sich ein grünbrauner amorpher Niederschlag abscheidet. Dieser Körper läßt sich aus Ammoniak umkrystallisieren und bildet dann braune Nadeln von der Zusammensetzung $\text{CrO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$. Er ist als ein Chromtetroxyd aufzufassen, das sich mit 3 Mol. NH_3 „Krystallammoniak“ vereinigt hat. Ein Salz der Überchromsäure liegt nicht vor, weil sich das Ammoniak nicht durch fixe Alkalien ersetzen läßt. Versetzt man dagegen die erwähnte blaue Lösung mit Pyridin, so scheiden sich tiefblaue Schuppen von Pyridinperchromat, $\text{CrO}_4 \cdot \text{OHC}_5\text{H}_5\text{N}$, aus. Die analoge Anilinverbindung $\text{CrO}_4 \cdot \text{OHNH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ erhält man auf ähnliche Weise. Sie ist violett gefärbt. Beide Körper sind sehr explosiv. Der Über-

chromsäure, die zur Hydratbildung nicht befähigt ist, kommt in der ätherischen Lösung wahrscheinlich die Formel Cr_2O_6 zu. Rosenheim.

Über die Reduktion des Molybdänsäureanhydrids durch Wasserstoff und die Darstellung des reinen Molybdäns, von M. GUICHARD. (*Compt. rend.* 125, 105.)

Wie Verfasser früher gezeigt hat (siehe das vorstehende Referat), wird Molybdänsäureanhydrid bei einer Temperatur, die 470° nicht übersteigt, direkt zu MoO_2 reduziert; beim Erhitzen auf über 500° entsteht direkt das reine Molybdän ohne Bildung irgend welcher intermediären Oxyde. Es gelingt in dieser Weise durch Erhitzen auf 600° kleine Quantitäten von reinem Molybdän zu erhalten. Nach den Versuchen des Verfassers scheinen als wirkliche wasserfreie Oxyde nur die beiden MoO_3 und MoO_2 zu existieren. Die anderen sog. intermediären Oxyde scheinen keine bestimmten Verbindungen zu sein.

E. Thiele

Über Darstellung und Eigenschaften des Urans, von MOISSAN. (*Bull. soc. chim. Paris* [3] 17, 266.)

Metallisches Uranium erhält Verf. nach drei Methoden: 1. durch Zersetzung der Chlorverbindung UCl_4 oder besser des Salzes $\text{UCl}_4 \cdot 2\text{NaCl}$; 2. durch Elektrolyse dieses Salzes; 3. durch Zersetzung der Carbidverbindung U_2C_3 im elektrischen Ofen. Das Uranium kann man krystallisiert erhalten. In seinen Eigenschaften zeigte es große Verwandtschaft mit dem Eisen: es läßt sich feilen und härten, verbindet sich mit Kohlenstoff und zeigt dieselben Oxydationserscheinungen. Die Verwandtschaft zum Sauerstoff ist sogar viel größer als bei dem Eisen: Im fein gepulverten Zustande zersetzt das Metall Wasser in der Kälte. Charakteristisch ist seine Fähigkeit, sich mit Stickstoff zu verbinden.

E. Davidis.

Überuransäure und ihre Salze, von P. MELIKOFF und L. PISSARJEWSKY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 2902—2907.)

FAIRLEY hatte zuerst (*Journ. chem. Soc.* (1877) 1, 125) Salze der Überuransäure dargestellt und folgende Formeln für dieselben in Vorschlag gebracht: 1. $(\text{R}_2\text{O}_2)_2\text{UO}_4$ und $\text{R}_2\text{O}_2(\text{UO}_4)_2$ oder 2. $(\text{R}_2\text{O})_2\text{UO}_6$ und $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{UO}_3 \cdot \text{NO}_6$. Es ist nun den Verf. gelungen, durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf ein Gemisch von Alkalihydroxyd resp. Ammoniak und Uranitrat folgende Körper darzustellen $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2\text{UO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{O}_2(\text{UO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2(\text{UO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$; durch Umsetzung dieser Körper mit den entsprechenden Metallsalzen konnten noch folgende Verbindungen isoliert werden: $(\text{BaO}_2)_2\text{UO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaO}_2(\text{UO}_4)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$, $(\text{CaO}_2)_2\text{UO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$, $(\text{CuO}_2)_2\text{UO}_4$, $(\text{NiO})_2\text{UO}_4$ und $(\text{PbO})_2\text{UO}_4 + \text{PbO} \cdot \text{UO}_3$. Bei der Darstellung der beiden letzten Körper fand sich in der Lösung Wasserstoffsuperoxyd, weshalb kein Superoxyd des basischen Bestandteiles anzunehmen ist. Die übrigen Salze werden als Verbindungen von Superoxyden mit UO_4 angesehen, eine Anschauung, die durch ihre Zerlegung mittels $\text{Al}(\text{OH})_3$ oder CO_2 in Superoxyd und UO_4 bestätigt wird. Diese letzte Reaktion liefs sich stets quantitativ verfolgen, und zwar durch Ermittlung des in der Lösung und im Niederschlage befindlichen H_2O_2 . Rosenheim.

Gruppe VII.

Neue Versuche über die Verflüssigung des Fluors, von H. MOISSAN und J. DEWAR. (*Compt. rend.* 125, 505.)

Verf. hat die schon früher beschriebenen Versuche fortgesetzt. Nach neuen Bestimmungen ergab sich als Siedepunkt des Fluors eine Temperatur von -187° . Bei gewöhnlichem Atmosphärendruck gelang es nicht, das flüssige Fluor in einen festen Körper überzuführen. Selbst bei einer Temperatur von -210° , die durch rapide Verdampfung von flüssiger Luft unter vermindertem Druck erzielt wurde, zeigte sich nicht der geringste Anfang einer Krystallbildung. Die Flüssigkeit erschien noch sehr beweglich. Zur Bestimmung der Dichte des flüssigen Fluors wurde dasselbe mit verschiedenen Körpern zusammengebracht, deren spezifische Gewichte genau bekannt waren. Rhodan-Ammonium, Ebonit, Kautschuk, Holz, Bernstein und Methyloxalat, die sorgfältig auf -200° abgekühlt waren, werden durch flüssiges Fluor nicht angegriffen. Während die ersteren Körper auf dem flüssigen Fluor schwimmen, bleibt Methyloxalat am Boden des Gefäßes liegen. Dagegen steigen die Bernsteinstückchen in der Flüssigkeit auf und nieder. Das flüssige Fluor besitzt also eine dem Bernstein sehr naheliegende Dichte und ergibt sich danach das spez. Gewicht des Fluors zu 1.14. Auch scheint das Brechungsvermögen des flüssigen Fluors dem des Bernsteins sehr nahe zu kommen, da letzterer innerhalb der Flüssigkeit nur schwer wahrgenommen werden kann. Eine Schicht von 1 cm Dicke zeigte keine Absorptionsstreifen im Spektrum. Das flüssige Fluor besitzt keine magnetischen Eigenschaften. Die Kapillarität des flüssigen Fluors ist geringer wie die des flüssigen Sauerstoffes. Es läßt sich in allen Verhältnissen mit flüssigem Sauerstoff und flüssiger Luft mischen. — Über die Reaktion des flüssigen Fluors mit anderen Substanzen berichten die Verf. das Folgende: Mit Wasserstoff tritt selbst bei -210° eine intensive Reaktion ein unter starker Wärme- und Lichtentwicklung. Ebenso wird Terebinthenöl bei dieser Temperatur heftig unter Abscheidung von Kohle zersetzt. Auf Eis von -200° wirkt das Fluor nicht ein, während gasförmiges Fluor Eis unter Bildung von Ozon zersetzt. Quecksilber wird bei einer Temperatur von -210° nicht angegriffen, während bei -187° schon eine lebhafte Reaktion eintritt. *E. Thiele.*

Über die Eigenschaften des flüssigen Fluors, von MOISSAN und DEWAR. (*Chem. News* 76, 259.)

Zusammenstellung der nach den Mitteilungen in den *Compt. rend.* schon früher referierten Abhandlungen. (S. auch das vorstehende Ref.) *E. Thiele.*

Über Dissoziation und Polymerisation von Gasen und Dämpfen, Dissoziation des Chlors bei hohen Temperaturen, von A. LEDUC. (*Compt. rend.* 125, 937.)

Nach des Verf. Berechnung ergeben die Versuche von V. MEYER keine Dissoziation des Chlors bei hoher Temperatur. *E. Thiele.*

Über die Dissoziation des Chlorhydrats in wässriger Lösung bei 0° , von A. A. JAKOWKIN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 518—521.)

Durch die Untersuchung über die Verteilung des Chlors zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff, sowie durch Leitfähigkeitsbestimmungen wurde nachgewiesen, daß sehr verdünnte Lösungen von Chlorhydrat bei 0° in Salzsäure und ClOH dissoziieren. Mit der Temperatur nimmt die Dissoziation zu. —

Die sämtlichen untersuchten Gleichgewichtsfälle bei der Verteilung sowie auch das übrige Verhalten der verdünnten Lösung sind in völliger Übereinstimmung mit der Theorie der elektrolytischen Dissoziation. *Rosenheim.*

Die Explosion von Chlorperoxyd und Kohlenoxyd, von HAROLD BAILY DIXON und EDWARD JOHN RUSSELL. (*Journ. Chem. Soc.* 71, 605—607.)

Bei der Explosion eines völlig trockenen Gemisches von Chlorperoxyd und Kohlenoxyd blieben nach 6tägigem Stehen ca. 50%, nach 15tägigem Stehen ca. 76% CO unverbrannt, trotzdem ein großer Überschuss des ersteren vorhanden war. Die Verf. folgern hieraus, daß der „naszierende“ Sauerstoff nicht energischer wirkt als der gewöhnliche, und weiter, daß die Theorie, welche die Widerstandsfähigkeit eines trockenen Kohlenoxyd-Sauerstoffgemisches gegen Explosion aus der Schwierigkeit der Spaltung des Sauerstoffmoleküls erklärt, nicht zutreffend sei. *Rosenheim.*

Über die Darstellung der Überchlorsäure und ihrer Salze mit Hilfe der Elektrolyse, von F. FOERSTER. (*Zeitschr. Elektrochem.* 4, 386.)

Kalium- und Natriumchlorat werden bei höherer Stromdichte in neutraler oder alkalischer Lösung an der Kathode kaum reduziert, wenn die letztere aus Platin, Blei, Kupfer, Zink oder Nickel besteht, dagegen erfolgt starke Reduktion zu Chlorid an einer Kathode aus weichem Eisen, andererseits kann man die Chlorate in neutraler oder saurer Lösung an der Anode zu Perchloraten oxydieren. Das schwerlösliche Kaliumperchlorat fällt dabei in kleinen Kryställchen von der Anode auf den Boden des Gefäßes herab. *E. Thiele.*

Über den Einfluß des Lichtes auf die Reaktion zwischen Wasserstoff und Brom bei hohen Temperaturen, von J. H. BEATTY. (*Amer. chem. Journ.* 20, 159.)

Die Vereinigung zwischen Brom und Wasserstoff erfolgt nicht wie bei Chlor und Wasserstoff im zerstreuten Tageslicht schon bei gewöhnlicher Temperatur. Sie findet erst statt, wenn das Gasgemenge auf ca. 200° erhitzt wird, und zwar tritt bei dieser Temperatur eine langsame Vereinigung der Gase schon im Dunkeln ein. Es wurde eine Reihe von Versuchen mit Glaskugeln, die ein Gemisch der beiden Gase enthielten, bei der Temperatur des siedenden Toluidins (196°) unter verschiedenen Lichtverhältnissen ausgeführt. Die Stärke der Reaktion wurde nach der veränderten Färbung des Gasgemisches ungefähr bestimmt. Die Vereinigung beider Gase geht im Dunkeln sehr langsam vor sich, während die Reaktion im Sonnenlicht sehr schnell verläuft. Die Mengen der in Reaktion getretenen Gase sind der Expositionszeit umgekehrt proportional. Einige Versuche schienen auch darauf hinzuweisen, daß eine Einwirkung der beiden Gase schon bei 100° stattgefunden hatte, doch sollen diese Beobachtungen noch näher bestätigt werden. *E. Thiele.*

Dissoziationsspektren einiger geschmolzener Salze; Metalloide: Chlor, Brom und Jod, von A. DE GRAMMONT. (*Chem. News* 76, 201)

Verf. giebt in ausführlichen Tabellen die Resultate seiner Untersuchungen über die Dissoziationsspektren geschmolzener Haloïdsalze. *E. Thiele.*

Über Fluoroxijodate, von R. F. WEINLAND und O. LAUENSTEIN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 866—869.)

Beim Eindampfen einer Kaliumjodatlösung mit Flußsäure entstehen große, farblose Krystalle eines Kaliumdifluoroxijodats, KFl_2JO_2 . Dieselbe Verbindung entsteht aus Bijodat und HFl , sowie aus HJO_3 , KFl und HFl . Beim Lösen in

Wasser tritt Zersetzung ein. Die entsprechenden Ammonium- und Natriumverbindungen werden wie das Kalisalz dargestellt. Freie Jodsäure wird von HFl nicht angegriffen. Ebenso verhalten sich Kaliumperjodat, das isomorphe Kaliumpermanganat, sowie Kaliumchlorat und Bromat. Die Ergebnisse mit Telluraten stehen noch aus. *Rosenheim.*

Über den Krystallwassergehalt des Manganosulfats, von W. SCHIEBER. *Wiener Monatshefte* 9, 280.)

Nach den Angaben der Handbücher der anorganischen Chemie enthält Manganosulfat je nach den Bedingungen der Entstehungsweisen 7–1 Moleküle Krystallwasser. Der Verf. hat alle diesbezüglichen älteren Angaben genau geprüft und gelangte dabei zu folgenden Resultaten: 1. Manganosulfat scheidet sich je nach der Temperatur aus der wässerigen Lösung mit 7, 5, 4 und 1 Molekül Krystallwasser ab; 2. Manganosulfat mit 4 Molekülen Krystallwasser ist dimorph; 3. Manganosulfat mit 6, 3 und 2 Molekülen Krystallwasser existiert nicht.

E. Thiele.

Die Reduktion von Übermangansäure durch Mangansuperoxyd, von H. N. MORSE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 48–50.)

V. MEYER und v. RECKLINGHAUSEN hatten beobachtet, daß angesäuerte Kaliumpermanganatlösungen nach der Absorption von Wasserstoff oder Kohlenoxyd eine Entwicklung von Sauerstoff zeigen. Der Verf. führt diese Erscheinung, für welche die genannten Autoren keinen bestimmten Grund angeben konnten, auf die Einwirkung von Mangansuperoxyd auf Permanganatlösungen zurück. Letztere Reaktion ist bereits eingehend von dem Verf. in Gemeinschaft mit HOPKINS und WALKER studiert worden (*Amer. Chem. Journ.* 18, 5). Die Hauptresultate dieser Untersuchung sind: 1. Übermangansäure und deren Salze werden durch gefälltes MnO_2 reduziert, wobei $\frac{3}{5}$ des akt. Sauerstoffes der Übermangansäure frei werden. 2. Das durch vollständige Reduktion einer neutralen $KMnO_4$ -Lösung entstehende Oxyd enthält sämtliches Kali. 3. Das gefällte Oxyd verliert Sauerstoff, sobald kein Permanganat mehr vorhanden ist, nimmt ihn jedoch nach dem Zusatz von Permanganat wieder auf. *Rosenheim.*

Über eine Reduktion der Übermangansäure durch Mangansuperoxyd, von H. N. MORSE und C. L. REESE. (*Amer. Chem. Journ.* 20, 521.)

Nach früheren Beobachtungen von MORSE, HOPKINS und WALKER ergab sich, daß die Übermangansäure schneller unter Entwicklung von Sauerstoff und Abscheidung von Weinstein zersetzt wird, wenn schon Mangandioxyd zugegen ist. Weiter haben V. MEYER und RECKLINGHAUSEN gezeigt, daß bei der Oxydation von Wasserstoff durch Übermangansäure freier Sauerstoff entweicht, was MORSE in der Weise erklärte, daß durch den Wasserstoff die Übermangansäure zu Superoxyd reduziert wird, welches dann seinerseits die Übermangansäure in bekannter Weise zersetzt. Diese Erklärung verteidigen die Verf. gegenüber den Angaben von HIRTZ und MEYER. Sie stellten von neuem fest, daß sorgfältig filtrierte Permanganatlösung viel haltbarer ist als eine solche, welche schon Mangandioxyd enthält. Eine Reihe von Versuchen wurde ausgeführt bezüglich der Reaktionsgrenze bei der Einwirkung von Wasserstoff und der Entwicklung des Sauerstoffes aus Permanganatlösung verschiedener Konzentration und verschiedenem Säuregehalt mit und ohne Anwesenheit von Mangandioxyd. Zu einem direkt abschließenden Resultate haben die Versuche, die noch weiter fortgesetzt werden sollen, bisher nicht geführt. *E. Thiele.*

Über das Rösten manganhaltiger Karbonate und deren Verarbeitung, von N. DEVISSE. (*Chem. News* 76, 212.)

Über ein stark manganhaltiges Mineralwasser, von M. T. LECCO. (*Oesterr. Chem.-Ztg.* 1, 54.)

Gruppe VIII.

Über galvanisch gefälltes Eisen, von F. HABER. (*Zeitschr. Elektrochem.* 4, 410. Einige Versuche über den Wasserstoffgehalt des galvanisch niedergeschlagenen Eisens. E. Thiele.

Metallurgische Notizen. — WILBORGH's Thermophon. — Ferronatrium. — Manganbronce, von S. KERN. (*Chem. News* 77, 192.)

Über die Einwirkung der Salpetersäure auf Kaliumkobaltcyanid, von E. FLEURENT. (*Compt. rend.* 125, 537.)

Kobaltkaliumcyanid mit halb verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbad erwärmt, giebt eine orangerote fluoreszierende Lösung, die beim Eindampfen eine syrupöse Masse hinterläßt. Die Verbindung scheint eine Nitroprussidverbindung zu sein und soll näher untersucht werden. E. Thiele.

Untersuchungen über die Oxyde des Kobalts. Kobaltdioxyd oder Kobaltsäureanhydrid, Kobaltsäure und Kobaltite, von ARTHUR H. MC CONNELL und EDGAR HAUES. (*Journ. Chem. Soc.* 71, 584—590.)

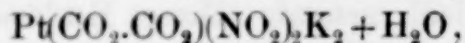
Bei der Oxydation von $\text{Co}(\text{OH})_2$ mit Wasserstoffsuperoxyd soll sich zunächst CoO_2 bilden, das sich dann in Wasser zu H_2CoO_3 mit saurer Reaktion löst. Bei der Neutralisation mit Basen bildet sich eine grüne Flüssigkeit, welche die Kobaltite enthält. Schwefelsäure entfärbt die Flüssigkeit unter Bildung von Kobaltoxysulfat SO_5CoO_2 . Das Kobalt zeigt in diesen Reaktionen große Ähnlichkeit mit dem Mangan. Rosenheim.

Ein neues Verfahren zur Lösung von Platin. Darstellung des Ammonium- und Kaliumbromoplatinats, von GEORGE MÉKER. (*Compt. rend.* 125, 1029.)

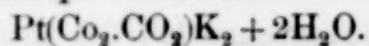
Fein verteiltes Platin wird durch geschmolzenes Ammoniumsulfat nicht angegriffen. Die Alkalichloride und -bromide wirken erst bei Temperaturen von ca. 300° in merkbarer Weise auf Platin ein. Dagegen wirkt eine Mischung zweier Salze, besonders Ammoniumsulfat und -bromid, in bedeutend stärkerem Maße ein. Die Schmelze nimmt dabei eine lebhaft rote Farbe an, während sich die Zersetzung des Platins durch Entstehung des metallischen Moiréglanzes zu erkennen giebt. Die entstehende Verbindung ist das Ammoniumbromoplatinat. Der Körper krystallisiert beim Eindampfen der Lösungen in karmoisinrot glänzenden Krystallen, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind. In gleicher Weise, jedoch in schlechterer Ausbeute, entsteht das Kaliumbromoplatinat. E. Thiele.

Über ein neues gemischtes Platinosalz, von M. VÉZES. (*Compt. rend.* 125, 525.)

Durch Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf das Kaliumplatinnitrat entstehen gemischte Salze, in denen die salpetrige Säure zum Teil durch Halogen ersetzt ist. Ähnlich verhält sich die Oxalsäure. Bei Einwirkung von 1 Mol. Oxalsäure oder weniger krystallisieren aus der goldgelben Lösung hellgelbe prismatische Krystalle von der Zusammensetzung



welche Verbindung als Kaliumplatooxalonitrit zu bezeichnen ist. Wird ein beträchtlicher Überschufs von Oxalsäure angewandt, so entstehen die feinen kupferroten Nadeln des Kaliumplatooxalats



Das Fehlen der intermediären Salze ist wieder ein neuer Beweis für die besondere Beständigkeit, welche die gemischten Platinsalze von der Zusammensetzung $\text{PtX}_2\text{Y}_2\text{K}_2$ zeigen. Das erstere Salz ist nach dem Trocknen an der Luft unveränderlich und kann ohne Veränderung durch Eindampfen der Lösung zur Trockne erhalten werden. E. Thiele.

Über das hydrierte blaue Molybdänoxyd.

Von

G. MARCHETTI.¹

Bei Gelegenheit einer im Gange befindlichen Untersuchung über die niederen Oxydationsstufen des Molybdäns ist es mir gelungen, das blaue Molybdänoxyd in reinem krystallinischen Zustande darzustellen. Bis jetzt kannte man das blaue Oxyd bloß im kolloidalen Zustande und seine Formel Mo_3O_8 war von MUTHMANN² aus der Sauerstoffabsorption seiner Lösung berechnet. Da ich die Verbindung in krystallisierter Form erhalten habe, so bestimmte ich ihre Zusammensetzung und, was mir noch wichtiger scheint, das kryoskopische Verhalten der wässerigen Lösungen. Ich glaube, daß diese Verbindung das einzige Oxyd dieser Art darstellt, welches krystallinisch und in Wasser löslich ist, da ich trotz vielen Suchens in der chemischen Litteratur nirgends etwas ähnliches habe finden können; es war deshalb von Wichtigkeit, zu sehen, ob sein Molekül polymerisiert war und ob die Gefrierpunktserniedrigungen denjenigen eines dissoziierten Salzes entsprachen oder normal waren.

Um dieses Oxyd darzustellen, löst man das metallische Molybdän in starkem Königswasser auf und verjagt durch Eindampfen die überschüssige Salpetersäure, indem man in dem Maße, wie die Flüssigkeit sich konzentriert, Salzsäure hinzufügt. Wenn man keinen Geruch nach Chlor oder nitrosen Dämpfen mehr wahrnimmt, so dampft man ein, bis sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit Krüstchen bilden. Man fügt alsdann das gleiche Volumen Wasser zu, läßt abkühlen, filtriert, falls sich ein krystallinischer Niederschlag von Molybdänsäure gebildet hat, ab und reduziert mit dem elektrischen Strom. Die Flüssigkeit nimmt sofort eine grünliche Farbe

¹ Ins Deutsche übertragen von A. MIOLATI.

² DAMMER'S *Handbuch d. anorg. Chemie* 3, 595.

an, die nachher in intensives Blau umschlägt. Nach etwa 2—3 Stunden hat sich auf den Wänden der Schale und des Platinbleches, welches den Strom führt, ein krystallinischer Niederschlag gebildet. Nach Absaugen vor der Pumpe und Trocknen zwischen Fließpapier stellt der Körper ein krystallinisches, glänzendes, fast schwarzes Pulver dar, das, noch feiner pulverisiert, intensiv blau erscheint. Wird die Mutterlauge im Vakuum konzentriert, so kann man 2—3 mm große Krystalle erhalten.

Herr Dr. BARTALINI, welcher die Güte hatte, diese Krystalle zu untersuchen, beschreibt sie folgendermaßen: „Die Krystalle, welche beim ersten Anblick das Aussehen kleiner Kohlenstücke besitzen, zeigen bei einer genaueren Prüfung eine intensive Indigofarbe und metallische oberflächliche Reflexe, so daß man sie für Indigo- oder Anilinviolettstückchen nehmen würde. Ich habe nur ein einziges Individuum gefunden, mit welchem man einigermaßen zuverlässige Bestimmungen ausführen konnte. Die Resultate waren die folgenden: Obschon die Krystalle absolut undurchsichtig sind, wenn sie auch auf äußerst dünne Lamellen reduziert sind, so daß keine optische Prüfung möglich ist, so kann man doch mit einer gewissen Sicherheit behaupten, daß sie zu dem triklinischen System gehören. Bei dieser Annahme würden die folgenden Formen vorhanden sein:

$$\{001\}, \{010\}, \{110\}, \{1\bar{1}0\}, \{m\bar{n}\bar{p}\}$$

und die Winkel

$$(001):(010) = 72^{\circ}.45',$$

$$(001):(110) = 64^{\circ}.47',$$

$$(001):(1\bar{1}0) = 81^{\circ}.7',$$

$$(010):(110) = 59^{\circ}.36',$$

$$(110):(1\bar{1}0) = 58^{\circ}.18'.$$

Die Fläche $(m\bar{n}\bar{p})$ befindet sich in der Zone $(1\bar{1}0:001)$ mit einem Winkel $(001):(m\bar{n}\bar{p}) = 52\frac{1}{2}$ ca. Da alle diese Messungen wegen der Unvollkommenheit der Fläche ziemlich ungenau sind, so berechne ich nicht die Konstanten, in der Hoffnung, dies später mit einem besseren Material machen zu können.“

Die Krystalle sind in Wasser ziemlich leicht löslich und teilen der Lösung eine so intensive blaue Färbung mit, daß erstere auch in ganz dünnen Schichten undurchsichtig ist. Wenn man zu einer konzentrierten Lösung Chlorammonium hinzufügt, so beobachtet man nicht gleich eine Fällung, aber beim Stehen der Flüssigkeit scheidet sich das krystallinische Oxyd mit denselben Eigenschaften wie vorher und die Flüssigkeit bleibt nach wie vor intensiv blau gefärbt.

Die Substanz zeigte sich bei der Analyse chlorfrei und beim Erhitzen im Röhrchen entwich Wasser. Nach dem Trocknen zwischen Fliesspapier an der Luft ergab sich beim Erhitzen mit Salpetersäure im Platintiegel folgendes Resultat:

0.4761 g Substanz gaben 0.4052 g Molybdänsäure als Rückstand, folglich:

Gefunden:	Berechnet für $\text{Mo}_3\text{O}_8 + 5\text{H}_2\text{O}$:
Mo = 56.73 %	56.91 %

Die kryoskopischen Bestimmungen haben ergeben:

Konzentration:	Erniedrigung:	Gef. Molekulargewicht:
0.4580	0.018°	481
1.703	0.072°	447

Das berechnete Molekulargewicht für Mo_3O_8 ist 416. Das blaue Molybdänoxid krystallisiert also in dem triklinischen System und mit fünf Molekülen Wasser; die kryoskopischen Bestimmungen beweisen, daß sein Molekül in wässriger Lösung weder in Ionen gespalten, noch polymerisiert ist.

Florenz, Laboratorium für pharm. Chemie des R. Istituto di Studi Superiori.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. November 1898.

Über neue dem Sesquioxyd entsprechende Vanadinverbindungen.

Von

A. PICCINI und N. BRIZZI.¹

Die Herren LOCKE und EDWARDS haben im Juli dieses Jahres einen Aufsatz über die Verbindungen VX_3 veröffentlicht,² in welchem sie auch die Absicht aussprechen, ihre Versuche weiter zu führen. Seit langer Zeit waren in dem hiesigen Laboratorium über denselben Gegenstand ausgedehnte Versuche im Gange, welche nach Vereinbarung mit Herrn LOCKE, der die weitere Erforschung des Gebietes übernimmt, nach der gegenwärtigen Mitteilung nicht mehr fortgesetzt werden.

Wir beschreiben hier in den folgenden Seiten, das Vanadintrichlorid (welches der eine von uns schon im Jahre 1895 verkündigt hat),³ das Tribromid, das Trijodid und zwei Doppeloxalate.

Das Vanadintrichlorid und das Tribromid sind eigentlich schon von den beiden amerikanischen Forschern beschrieben worden, welche aber das Trijodid nicht darzustellen vermochten. Es sei uns jedoch erlaubt, auf das Chlorid und das Bromid zurückzukommen, da wir sie schon vor dem Erscheinen der erwähnten Arbeit dargestellt und vermittelst ganz anderer Methoden analysiert hatten und da wir besonders für das Chlorid, zum Zwecke einer Vergleichung desselben mit dem Chromchlorid, ein viel ausgedehnteres Studium gemacht hatten.

Vanadintrichlorid, $VCl_3 + 6H_2O$.

Um dieses Salz darzustellen, behandelt man wiederholt das Vanadinsäureanhydrid mit konz. Salzsäure unter Umrühren und Er-

¹ Ins Deutsche übertragen von A. MIGLIATI.

² *Amer. Chem. Journ.* **20**, 594.

³ PICCINI, *Z. anorg. Chem.* **11**, 107.

wärmen auf dem Wasserbad, indem man, um die Lösung zu beschleunigen, etwas Oxalsäure hinzufügen kann. Wenn das Vanadinsäureanhydrid von niederen Oxyden frei ist und nicht geglüht war, kann man durch Salzsäure allein ziemlich leicht eine vollständige Lösung erhalten.

Die Flüssigkeit enthält alsdann das Vanadin fast oder ganz in der Form VX_4 und wird nun durch einen elektrischen Strom zu VX_3 reduziert, indem man als positives Elektrod ein Kohlenstäbchen, als negatives ein Platinblech und als Diaphragma einen mit Salzsäure gefüllten Thoncylinder anwendet. Beim Durchgehen des Stromes beobachtete man in der Flüssigkeit, je nach der vorhandenen Salzsäuremenge, verschiedene Farbeänderungen. Die Endfarbe ist grün, wenn die Flüssigkeit sehr sauer war; braun-gelb, wenn sie wenig sauer war, und wenn endlich die Lösung fast oder ganz neutral war, bildet sich ein grünlicher Niederschlag. Es ist zweckmäßig, eine stark saure Lösung anzuwenden und den Strom erst zu unterbrechen, wenn die Flüssigkeit rein grün geworden ist und die Reaktionen des Vanadinsesquioxids deutlich giebt.

Die grüne Lösung wird, nöthigenfalls konzentriert, mit Eis und Kochsalz abgekühlt und mit einem Strom Chlorwasserstoffgas gesättigt. Man erhält somit einen reichlichen, krystallinischen, grün gefärbten Niederschlag, der vor der Pumpe auf einem Asbestfilter gesammelt wird, während das Filtrat wieder konzentriert und von neuem mit Salzsäure behandelt wird.

Das so in zwei Malen erhaltene Chlorid wird auf eine Thonplatte gestrichen, das trockene Pulver in sehr wenig Wasser gelöst und die entstandene, mit Eis und Kochsalz abgekühlte Lösung wieder mit Salzsäuregas gefällt. Der krystallinische Niederschlag, nachdem er, wie oben gesagt wurde, gesammelt und auf Kalk getrocknet ist, stellt das hydrierte Vanadintrichlorid dar.

Das so erhaltene krystallinische Pulver ist pistaziengrün gefärbt, und, an die Luft gestellt, zerfließt es zu einer braun-gelben Flüssigkeit; seine konzentrierten Lösungen sind ebenfalls braun-gelb gefärbt, die verdünnteren mehr oder weniger hellgelb, wenn man aber keinen Zutritt von Luft, die sie mehr oder minder rasch unter Blaufärbung oxydiert, zulässt. Wenn man konzentrierte Salzsäure hinzufügt, verschwindet die braune oder gelbe Färbung, um einer grünen Platz zu machen. Dies beweist, daß die wässerigen Lösungen dieser Substanz stark hydrolytisch gespalten sind. Die sauren oder neutralen wässerigen Lösungen, wenn sie in einem mit Kohlensäure

gefüllten abgeschmolzenen Glasrohr aufbewahrt werden, behalten selbst monatelang die ursprüngliche Farbe, welches auch ihre Konzentration sein mag. Das feste Vanadintrichlorid bleibt in mit Kalk getrockneter Luft auch für lange Zeit ganz unverändert und löst sich sehr leicht im Alkohol mit grüner Farbe auf.

Die Lösungen von Vanadintrichlorid haben sehr energische reduzierende Eigenschaften; mit den Ätzalkalien liefern sie einen flockigen grünen Niederschlag, welcher dann durch Sauerstoffabsorption braun wird; mit Silbernitrat geben sie einen grauen Niederschlag, welcher aus einer Mischung von Chlorsilber und metallischem Silber besteht, die filtrierte Flüssigkeit ist durch das gebildete Bioxydsalz blau gefärbt.

Bei der Bestimmung des Chlors in dieser Verbindung ist es nötig, entweder vorher zu oxydieren oder das Vanadin durch Ammoniak oder besser durch Baryumkarbonat zu trennen.¹ Bei Anwendung des ersteren Körpers bildet sich durch die oxydierende Wirkung der Luft eine kleine Menge Vanadinsäure, welche dann je nach den Verhältnissen mehr oder weniger vom Chlorsilber als Silbervanadat mitgerissen wird. Das Vanadintrichlorid verliert nur einen kleinen Teil seines Krystallwassers, wenn man es für längere Zeit auf Schwefelsäure stehen läßt. In der That 0.6200 g Substanz verloren in 9 Tagen bei einer Temperatur von 27—29° bloß 0.0130 g Wasser, d. h. 2.1% (berechnet für $\text{VCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 40.67\%$). Beim Erhitzen auf 100° verliert das Salz viel Wasser, aber man kann dasselbe nicht vollständig austreiben, ohne das Salz zu zersetzen. Um das Wasser zu bestimmen, muß man folglich die Substanz mit trockenem Natriumkarbonat erhitzen und das Wasser in Bimssteinschwefelsäureröhren fangen.

I. 0.6776 g Substanz gaben 0.2779 g Wasser.
 II. 0.5786 g „ „ 0.9419 g Silberchlorid.
 III. 0.7056 g „ „ 1.1456 g „ „
 IV. 0.7233 g „ entfärbten 53.6 ccm und 27.1 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung.²

Berechnet für $\text{VCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$:

			Gefunden:			
			I.	II.	III.	IV.
V	= 51.0	19.23	—	—	—	a) 18.89 b) 19.10
Cl_3	= 106.5	40.10	—	40.23	40.10	—
$6\text{H}_2\text{O}$	= 108.0	40.67	41.01	—	—	—
	265.5	100.00				

¹ PICCINI, *Z. anorg. Chem.* **13**, 442.

² *Z. anorg. Chem.* **13**, 445.

Das Vanadin vermag folglich ein hydriertes Chlorid zu geben, dessen Zusammensetzung derjenigen der beiden Chromchloride entspricht. Wir konnten nicht feststellen, ob das Vanadin, gleich dem Chrom, zwei Chloride von derselben Zusammensetzung, aber von verschiedener Farbe zu geben vermag. Die Beobachtung, daß die Lösungen des Vanadintrichlorids bei Luftabschluß auf unbestimmte Dauer ihre Farbe behalten, würde sogar darauf hindeuten, daß das Vanadintrichlorid nur in einer Modifikation existiert, welche den Reaktionen nach der violetten Modifikation des Chromchlorids entsprechen würde. In der That, wird eine Lösung des Chlorids (des Bromids oder des Jodids) mit Thallo-sulfat behandelt, so erhält man einen Niederschlag von Thallochlorid (Bromid, Jodid) und in der abfiltrierten, an der Luft oder mit verdünnter Salpetersäure oxydierten Flüssigkeit bringt Silbernitrat nur eine schwache Fällung hervor (im Falle des Jodids nur eine leichte Trübung), die von der in Lösung zurückgebliebenen Thallohalogenverbindung herrührt. Das kryoskopische Verhalten der Lösungen von Vanadintrichlorid stimmt vollkommen mit dem chemischen Verhalten überein.

In der That:

Wasserfreie Substanz in 100 Teilen Wasser	Erniedrigung Grad	Erniedrigungs- koeffizient
0.2987	0.180	0.5026
0.4977	0.280	0.5625
0.9887	0.550	0.5562
2.2164	1.225	0.5226
4.0967	2.425	0.5919

Vor einigen Jahren hat Herr Dr. MARCHETTI¹ die Lösungen der beiden Chromchloride, des grünen und des violetten, kryoskopisch untersucht und fand bei Anwendung von Lösungen, die mit den unserigen annähernd gleich konzentriert waren, für das erstere einen Erniedrigungskoeffizient zwischen 0.2953 und 0.2759 und für das zweite einen solchen zwischen 0.4164 und 0.4317. Es unterliegt folglich keinem Zweifel, daß das Vanadintrichlorid nicht dem grünen, sondern dem violetten Chromchlorid entspricht; es würde sich nur in einem Zustande von größerer hydrolytischer resp. elektrolytischer Dissoziation befinden.

¹ *Gazz. Chim. Ital.* 23 (b), 377.

Vanadintribromid, $\text{VBr}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Das Vanadintribromid ist wie das Chlorid in Bromwasserstoffsäure weit weniger löslich als in Wasser; folglich kann man es in ähnlicher Weise wie das Chlorid erhalten. Einfacher und weniger kostspielig ist der folgende Prozeß: Man löst Vanadinsäureanhydrid in konzentrierter Bromwasserstoffsäure, verjagt das Brom und reduziert mit dem elektrischen Strom in demselben Apparat, der für das Chlorid angewandt wurde. Zu der reduzierten und grün gewordenen Lösung, die nötigenfalls auch konzentriert wird, fügt man starke Bromwasserstoffsäure hinzu und läßt im Exiccator über Kalk und Schwefelsäure krystallisieren.

Das Vanadintribromid ist ein grünes, hygroskopisches, krystallinisches Pulver. Seine wässerigen Lösungen haben eine Farbe, welche je nach der Konzentration vom Braun zum Gelb variiert; die sauren Lösungen sind grün, aber in Berührung mit der Luft werden sie allmählich blau.

Die alkoholischen Lösungen sind grün. Aus den wässerigen Lösungen fällt das Thallo-sulfat das Brom ab, von welchem nicht mehr in Lösung bleibt, als der geringen Löslichkeit des Thallobromids entspricht.

Für die Analyse dieser Verbindung wurden verschiedene Portionen, welche auf Kalk getrocknet waren, angewandt. In einer Portion wurde das Vanadin und das Brom bestimmt, indem man sie mittelst Baryumkarbonat trennte; eine zweite Portion wurde behufs Bestimmung des Vanadins mit Schwefelsäure bis zur völligen Austreibung des Bromwasserstoffes erhitzt, dann mit Permanganat oxydiert, um das Vanadinsesquioxid in Vanadinsäure überzuführen, welche schließlic durch schweflige Säure reduziert und mit $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung bestimmt wurde.

I. 0.4890 g Substanz enthielt so viel Vanadin, das, in Bioxyd umgewandelt, 11.8 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung entfärbte und außerdem 0.6952 g Bromsilber.

II. 0.8104 g Substanz, mit Schwefelsäure behandelt, entfärbten 20.2 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung.

Berechnet für $\text{VBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

Gefunden:

V	= 51	12.78
Br_3	= 240	60.15
$6\text{H}_2\text{O}$	= 108	27.07
	399	100.00

I.	II.
12.30	12.71
60.81	—
—	—

Vanadintrijodid, $VJ_3 \cdot 6H_2O$.

Den Herren LOCKE und EDWARDS ist die Darstellung dieser Verbindung nicht gelungen; das Verfahren, welches ihnen bei der Darstellung des Chlorids und des Bromids gute Dienste geleistet hatte,¹ versagte in diesem Falle. Wir haben die Verbindung erhalten durch Lösen des Vanadinsäureanhydrids in Jodwasserstoffsäure und Reduktion der konzentrierten Lösung durch ein elektrisches Element, indem wir, wie gewöhnlich, ein Kohlenstäbchen als positive Elektrode anwendeten. Nach der vollständigen Reduktion, d. h. wenn die Flüssigkeit die Reaktionen des Vanadinsesquioxids deutlich zeigte, wurde rauchende Jodwasserstoffsäure hinzugefügt und dann auf Kalk und Schwefelsäure im Exsiccator verdampfen lassen. Läßt man diesen Exsiccator einige Zeit im Eis, so bilden sich kleine nadelförmige Krystalle, welche die oben angegebene Zusammensetzung besitzen.

Damit die ganze Operation gut gelinge, ist es nötig, eine sehr konzentrierte und durch Jodwasserstoffsäure stark saure Lösung zu haben und dieselbe nahe dem Nullpunkt abzukühlen. Übrigens kann man auch das Trijodid in krystallinischem Zustand durch Fällern der Lösung mittels Jodwasserstoffgas erhalten. Die grünen Krystalle des Vanadintrijodids sind zerfließlich und verwandeln sich an der Luft in eine braune Flüssigkeit. Sie lösen sich auch in Alkohol. Die wässerigen Lösungen des Trijodids geben mit Thallosulfat einen Niederschlag von Jodthallium, die filtrierte Flüssigkeit giebt mit Silbernitrat nur eine leichte Trübung.

0.5493 g Substanz, mit Baryumkarbonat behandelt, gaben soviel Vanadinbioxyd, um 10.1 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung zu entfärben und außerdem 0.7147 g Jodsilber.

Bezieht man dieses Resultat auf 100 Teile, so hat man:

Berechnet für $VJ_3 \cdot 6H_2O$:			Gefunden:
V	= 51	9.44	9.37
J_3	= 381	70.56	70.32
$6H_2O$	= 108	20.00	—
	540	100.00	

Wenn die Verdampfung nicht bei niedriger, sondern bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet, so erhält man einen braunen

¹ l. c. S. 601.

Rückstand, dessen Verhalten beim Erhitzen eine genaue Untersuchung verdienen würde.

Das Vanadin giebt in der Verbindungsform VX_3 hydrierte und krystallisierte Halogenverbindungen, welche in der Zusammensetzung und vielleicht auch in der Krystallform¹ den entsprechenden Verbindungen des Titans, des Chroms und des Eisens ähnlich sind; was sich leicht voraussehen liefs, nachdem bewiesen wurde, dafs das schwefelsaure Vanadinsesquioxyd Alaune geben kann.

Ammoniumvanadinoxalat, $V(C_2O_4)_3(NH_4)_3 + 3H_2O$.

Um die Analogien zwischen Vanadin und Chrom in der Verbindungsform RX_3 zu vermehren haben wir es für zweckmäfsig gehalten, die Darstellung der Oxalsäureverbindungen zu versuchen, welche für das Chrom so wichtig sind.

Eine Lösung von Oxalsäure reduziert und löst, wie bekannt, das Vanadinsäureanhydrid besonders in der Wärme unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlensäureanhydrid. Die blaue Flüssigkeit sollte das Oxalat des Vanadinbioxyds enthalten, aber wenn man sie bei gewöhnlicher Temperatur krystallisieren läfst, so scheidet sich zuerst die überschüssige Oxalsäure ab und dann bleibt eine intensiv blaugefärbte syrupöse Flüssigkeit zurück, die, auf Schwefelsäure gestellt, zu einem Firniss eintrocknet. Die oxalsaure Lösung ändert nach der Reduktion durch einen elektrischen Strom ihre Farbe, da das Bioxyd zu Sesquioxyd reduziert wird; setzt man nun jetzt Alkalioxalate hinzu und läfst krystallisieren, so erhält man die doppelten Oxalate.

Zur Darstellung der Ammoniumverbindung wurde folgendermafsen verfahren: 4 g Vanadinsäureanhydrid wurden in 30 ccm Wasser suspendiert und zu der Flüssigkeit in kleinen Portionen 8 g krystallisierte Oxalsäure hinzugefügt, indem man gegen das Ende etwas erwärmt, um die Lösung vollständig zu machen und das Kohlensäureanhydrid zu verjagen. Die blaue Flüssigkeit wird durch den elektrischen Strom unter Anwendung von Platinelektroden und eines mit Oxalsäurelösung gefüllten Thoncyllinders als Diaphragma reduziert. Nach einer gewissen Zeit ist die Lösung vollkommen reduziert und zeigt deutlich die Reaktionen des Vanadinsesquioxyds; ihre Farbe ist braun und ebenfalls braun ist der Niederschlag, welcher sich in ihr suspendirt befindet. Zu dieser Flüssigkeit fügt

¹ LOCKE und EDWARDS, l. c. S. 600.

man 9 g Ammonoxalat und 10 ccm Wasser hinzu und erwärmt auf dem Wasserbad. Die braune Lösung wird nach und nach smaragdgrün und der Niederschlag löst sich unter Ammoniakentwicklung vollkommen auf, was darauf hindeutet, daß sich bei der Reduktion ein basisches Salz durch Überführung von Hydroxylionen gebildet hat. Die abfiltrierte Flüssigkeit wurde im Vakuum abgedampft und gab grüne tafelförmige Krystalle, welche, wenn sie aus gewissen Richtungen beobachtet werden, blau erscheinen. Diese Krystalle gehören zum monoklinischen System, sind an der Luft beständig, löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol. Die wässrigen Lösungen dieses Salzes sind grün gefärbt, fallen mit Ammoniak und Chlorcalcium gleich und vollständig und besitzen stark reduzierende Eigenschaften.

Die quantitative Analyse der Verbindung wurde folgendermaßen ausgeführt: Die Oxalsäure und das Vanadin wurden in derselben Portion Substanz bestimmt, indem man sie in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser löste und soviel $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung hinzufügte, daß die Lösung entfärbt wurde und dann leicht rosa gefärbt blieb; die so erhaltene Flüssigkeit wurde mit schwefliger Säure behandelt und nach Verjagen des Überschusses wieder mit $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung titriert. Man erhielt somit durch die erste Bestimmung die Gesamtmenge des Vanadins und der Oxalsäure, durch die zweite das Vanadinbioxyd, und nach der Verdoppelung dieses Wertes und Abziehen vom ersteren die Oxalsäure. Es ist zu bemerken, daß, während man gewöhnlich die Bestimmung der Oxalsäure durch Permanganat nur in der Wärme ausführen muß, in diesem Falle die Oxydation auch in der Kälte ganz gut vor sich geht, weil das gebildete Vanadinbioxyd als Sauerstoffüberträger fungiert, so daß man in einer einzigen Portion Substanz mit Eleganz und Schärfe die Oxalsäure und das Vanadin nebeneinander bestimmen kann. Um aber genaue Zahlen zu erhalten, ist es notwendig verdünnte Lösungen anzuwenden, weil bei Gegenwart von größeren Mengen Manganosalz in konzentrierter Lösung der Punkt, an dem die Umwandlung alles Vanadinbioxyds in Vanadinsäure vollendet ist, sich nicht leicht treffen läßt, auch wenn man, nach den Vorschriften von GIBBS,¹ bei 80° arbeitet.

Das Ammoniak wurde durch Kali ausgetrieben, in Salzsäure aufgefangen, dann in Platinsalmiak umgewandelt und endlich durch

¹ *Proc. Amer. Acad. of Arts and Sciences* 1885, 52.

Wägen das Platin ermittelt. Das Wasser wurde aus dem Gewichtsverlust bei 100° berechnet. In einem Fall wurde der bei 100° erhaltene Rückstand, welcher vollkommen grün aussah, in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und wie gewöhnlich mit Kaliumpermanganat behandelt, um die Oxalsäure und das Vanadin zu bestimmen.

Es war somit bewiesen, daß die Verbindung bei 100° keine Veränderung erleidet. In einem anderen Fall wurde der Rückstand calciniert, mit Salpetersäure behandelt und dann als Vanadinsäureanhydrid gewogen; der so erhaltene Wert wurde kontrolliert, indem man das Vanadinsäureanhydrid in schweflige Säure enthaltende Schwefelsäure löste, den Überschuss der ersteren verjagte und das entstandene Vanadinbioxyd durch Permanganat bestimmte. Die in dieser Weise erhaltenen Zahlen stimmten unter einander überein, was bewies, daß in der Verbindung keine andere fixe Substanz außer dem Vanadinsesquioxyd enthalten war. Alle Analysen wurden mit mehrfach aus Wasser umkrystallisiertem Material ausgeführt.

I. 0.5353 g Substanz entfärbten insgesamt 102.5 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung; das Vanadinbioxyd verbrauchte nachher 12.9 ccm derselben Lösung.

II. 0.7332 g Substanz verloren bei 100° 0.0930 g und gaben 0.1582 g Vanadinsäureanhydrid, welches so viel VO_2 gab, daß 17.6 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung entfärbt wurden.

III. 0.7776 g Substanz verloren bei 100° 0.0970 g; der Rückstand reduzierte 148.8 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung, das Vanadinbioxyd 18.3 ccm.

VI. 0.8125 g Substanz entfärbten 154.7 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung, das Vanadinbioxyd 19.6 ccm.

V. 0.8236 g Substanz gaben 0.5721 g Platin.

Daraus erhält man:

Berechnet:			Gefunden:					
			I.	II.	III.	IV.	V.	
V	= 51	12.05	12.39	a) 12.09 b) 12.24	12.00	12.30	—	
3NH_4	= 54	12.77	—	—	—	—	12.85	
$3(\text{C}_2\text{O}_4)$	= 264	62.41	63.04	—	63.48	62.55	—	
$3\text{H}_2\text{O}$	= 54	12.77	—	12.68	12.47	—	—	
$\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{NH}_4)_3$ + $3\text{H}_2\text{O}$	= 423	100.00.						

Kaliumvanadinoxalat, $\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{K}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Diese Verbindung wird in ganz gleicher Weise wie die soeben beschriebene dargestellt. Die Mengen der bei jeder Darstellung angewandten Substanzen sind die folgenden: 5 g Vanadinsäureanhydrid, 10 g Oxalsäure und 15 g Kaliumoxalat. Das Salz scheidet sich aus

der Lösung in schönen grünen monoklinen Krystallen ab, die denjenigen des Ammonsalzes ähnlich scheinen. Es ist in Wasser löslich, unlöslich dagegen in Alkohol. Die wässerigen Lösungen fallen mit Ammoniak und Chlorcalcium sofort und vollständig aus. Das Pulver der zerriebenen Krystalle ist wie jenes des Ammoniums Salzes grün; bei 100° erhitzt verliert es das ganze Wasser, es bleibt aber noch grün und vollkommen in Wasser löslich.

Die Analyse dieser Substanz wurde nach denselben Methoden ausgeführt, welche für die Analyse der Ammoniumverbindung angewandt wurden.

I. 0.9255 g Substanz entfärbten 152 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung das Vanadinbioxyd 19.4 ccm.

II. 0.3022 g Substanz wurden calciniert, der Rückstand mit Schwefelsäure behandelt und das darin enthaltende Vanadin in Bioxyd umgewandelt, welches 6.4 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung entfärbte.

III. 0.6770 g Substanz, wie oben behandelt, verbrauchten 14.1 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung.

IV. 0.8462 g Substanz verloren bei 100° 0.0934 g.

V. 1.2278 g „ „ „ 100° 0.1290 g.

Daraus erhält man:

Berechnet:			Gefunden:				
			I.	II.	III.	IV.	V.
V	= 51	10.49	10.69	10.79	10.62	—	—
K ₃	= 117	24.08	—	—	—	—	—
(C ₂ O ₄) ₃	= 264	54.32	53.81	—	—	—	—
3H ₂ O	= 54	11.11	—	—	—	11.38	10.50
V(C ₂ O ₄) ₃ K ₃ + 3H ₂ O			= 486 100.00.				

Bei der Darstellung dieser Salze muß man einen Überschufs an Oxalsäure vermeiden, sonst scheiden sich das Ammonium und das Kalium als saure Oxalate aus.

Es ist bekannt, daß das Chrom die doppelten Oxalate $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{NH}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{K}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ zu geben vermag, welche ebenfalls in dem monoklinischen System krystallisieren;¹ sie sind folglich den soeben beschriebenen Vanadinoxalaten entsprechend zusammengesetzt und aller Wahrscheinlichkeit nach mit ihnen isomorph. Während aber die Oxalate des Vanadins und der Alkalien sich wie Doppelsalze verhalten, zeigen jene des Chroms die Eigenschaften von komplexen Salzen, d. h. sie sind wahre Chromoxalate. In der That, das Ammoniak fällt aus ihnen das Chrom nicht ab,

¹ BEILSTEIN'S *Handbuch der org. Chemie* (3. Aufl.), S. 643.

so wie auch das Chlorcalcium nur mit äufserst grofser Langsamkeit die Oxalsäure fällt. Das Vanadin verhält sich also in den doppelten Oxalaten wie in den doppelten Sulfocyanaten.¹

Weinsäure verhindert die Fällung des Vanadinsesquioxys mittels Kalilauge. Vanadinsesquioxidhydrat löst sich leicht in kochender Weinsteinlösung; aber es ist uns nicht gelungen, aus dieser so wenig haltbaren Lösung eine krystallisierte Verbindung zu erhalten. Die Lösung schmeckt herb und sauer; in kleinen Dosen bringt sie Erbrechen hervor, in stärkeren Dosen erzeugt sie Vergiftungserscheinungen, die mit Tod endigen können.

Fassen wir zusammen, was über die Verbindungen VX_3 in diesem Laboratorium festgestellt worden ist, so können wir sagen, dafs das Vanadin in der Verbindungsform VX_3 eine grofse Analogie mit dem Chrom zeigt, welche sich in den Alaunen, in den Trihalogenverbindungen, in den Sulfocyanaten in den doppelten Oxalaten u. s. w. kennzeichnet. In Bezug auf die Trihalogenverbindungen mufs bemerkt werden, dafs es bis jetzt noch nicht gelungen ist, die dem grünen Chromchlorid entsprechenden Verbindungen darzustellen und dafs die Sulfocyanate und die Oxalate doppelte Salze darstellen, während die entsprechenden Chromverbindungen sich vielmehr wie komplexe Salze verhalten.

¹ Cioci, *Z. anorg. Chem.* **19**, 308.

Florenz, Laborat. für pharmac. Chemie des R. Istituto di Studi Superiori.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. November 1898.

Die Salze der Pyropervanadinsäure und die Konstitution der übersauren Salze.

Von

P. MELIKOFF und L. PISSARJEWSKY.

Unsere Studien über die chemische Natur der Übersäuren und der salzartigen Verbindungen, welche sie mit den Metallhyperoxyden bilden, fortsetzend, beabsichtigen wir in den Cyclus unserer Untersuchungen die Stickstoffgruppe einzuschließen, für welche die höchste Oxydationsstufe bekannt ist und die Zusammensetzung des Silbersalzes derselben durch MULDER¹ und SULC² neuerdings festgestellt ist. Da aber unsere früheren Erfahrungen uns gelehrt haben, daß die aus typischen Elementen entstandenen Übersäuren verhältnismäßig starke Säuren sind, weshalb sie sich entweder garnicht mit Metallhyperoxyden verbinden, oder mit denselben unbeständige, salzartige Verbindungen geben, so wandten wir uns zur Untersuchung der Salze der Übervanadinsäure.

Die Salze der Übervanadinsäure der Formel RVO_4 wurden von A. SCHEUER³ nach PÉCHARD's Methode erhalten und eingehend untersucht.

Unser Zweck bestand darin, zu bestimmen, ob die Übervanadinsäure mit Metallhyperoxyden salzartige Verbindungen, gleich vielen anderen Übersäuren, bilden kann, oder nicht. Wie weiter zu sehen sein wird, haben die Resultate unserer Untersuchungen bewiesen, daß die Übervanadinsäure in dieser Hinsicht keine Ausnahme bildet und, anderen Übersäuren analog, mehr oder weniger beständige Verbindungen mit den Metallhyperoxyden liefert.

¹ MULDER, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*. **15**, 1; **16**, 57; **17**, 129.

² SULC, *Z. anorg. Chem.* **12**, 89 und 180.

³ *Z. anorg. Chem.* **16**, 284.

Aus den Verbindungen der Übervanadinsäure mit den Metallhyperoxyden erwiesen sich als besonders beständig — das Ammonium- und Kaliumsalz, zu deren Beschreibung wir jetzt übergehen.

Das Ammoniumsalz, $(\text{NH}_4)_4\text{V}_2\text{O}_{11}$,

wurde folgendermaßen dargestellt. Das Ammoniummetavanadat wurde in einer wässrigen Lösung von Wasserstoffhyperoxyd gelöst und zu dieser Lösung wässrige Lösung von NH_3 so lange zugesetzt, bis die Flüssigkeit einen deutlich ammoniakalischen Geruch erhielt; dabei nimmt die Lösung eine gelbe Farbe an. Beim Zusetzen von Alkohol fängt aus der Lösung eine feine, krystallinische Masse herauszufallen an, welche sich bald auf den Boden des Gefäßes niedersetzt. Nachdem man dieselbe filtriert und zuerst mit Alkohol, dann mit Äther auswäscht, erhält man ein gelbes, krystallinisches Pulver, welches aus Prismen rhombischen Systems besteht.

Dieses Salz entbehrt in trockenem Zustande des ammoniakalischen Geruches, in wässriger Lösung hingegen tritt dieser Geruch deutlich hervor, was auf eine hydrolytische Dissoziation hindeutet; in trockenem Zustande kann sich dieses Salz einige Stunden lang ohne Veränderung erhalten, alsdann aber fängt es sich langsam zu zersetzen an, wobei es Sauerstoff verliert; bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure entwickelt es ozonierten Sauerstoff, bei verdünnter aber entsteht Wasserstoffhyperoxyd.

Dieses Salz wurde analysiert, wobei das Ammoniak, das Vanadium in Form von V_2O_5 bestimmt wurde und aktiver Sauerstoff, letzterer gasometrisch mittels Zersetzung entweder durch Schwefel- oder Essigsäure.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

1. Genommen wurden 0.3265 g des Salzes.
 Aktiver Sauerstoff gefunden 43.1 ccm (zu 0° und 760 mm Luftdruck reduziert) oder 0.061653 g Sauerstoff = 18.8 %.
 NH_3 erhalten 0.064 g oder 19.8 %.
2. Genommen wurden 0.3612 g des Salzes.
 Aktiver Sauerstoff gefunden 47.5 ccm (zu 0° und 760 mm reduziert) oder 0.067925 g Sauerstoff = 18.8 %.
 NH_3 gefunden 0.0714 g oder 19.76 %.
3. Genommen wurden 0.3165 g des Salzes.
 Aktiver Sauerstoff gefunden 41.4 ccm (zu 0° und 760 mm reduziert) = 0.059202 g = 18.7 %.
 V_2O_5 gefunden 0.1675 g oder 52.35 %.

4. Genommen 0.4135 g des Salzes zur Bestimmung von Sauerstoff (aktiver) und V_2O_5 .

Aktiver Sauerstoff gefunden 54 cem (zu 0° und 760 mm reduziert)
= 0.07722 g = 18.63 %.

V_2O_5 gefunden 0.2252 g oder 52.18 %.

Zur Bestimmung von NH_3 genommen 0.449 g.

NH_3 gefunden 0.08755 g oder 19.5 %.

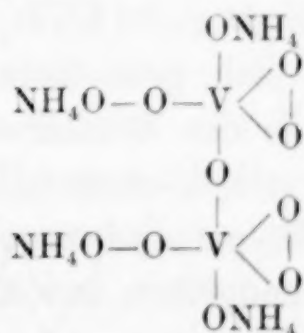
Aus den angegebenen Analysen ist zu ersehen, daß das Verhältnis zwischen NH_3 , dem aktiven Sauerstoff, und $V_2O_5 = 4NH_3 : 4O : 1V_2O_5$ ist, also ist die empirische Zusammensetzung dieser Substanz: $(NH_4)_4V_2O_{11}$, wobei aus 11 Atomen Sauerstoff vier aktiv sind:

Theoretisch berechnet für $(NH_4)_4V_2O_{11}$:

Gefunden:

O (aktiver)	18.3 %	18.8	18.8	18.7	18.63 %
NH_3	19.43 „	19.8	19.76	—	19.5 „
V_2O_5	52.0 „	—	—	52.35	52.18 „

Da bei der Einwirkung auf das Ammoniummetavanadat von Wasserstoffhyperoxyd sich das Ammoniumsalz der Übervanadinsäure der Zusammensetzung NH_4VO_4 , wie es A. SCHEUER¹ bewiesen hat, bildet, so müssen also aus den 4 Atomen des aktiven Sauerstoffes unseres Salzes 2 Atome zu V_2O_5 abgetragen werden, da sie zur Bildung der Übervanadinsäure unentbehrlich sind. Also bleiben auf $4NH_3$ 2 Atome aktiven Sauerstoffes, und deshalb muß eine Molekel des von uns erhaltenen Salzes eine Verbindung zweier der Übervanadinsäure mit zwei Molekeln Ammoniumhyperoxyds und zweien der Ammoniumoxyds darstellen. Folgende Formel drückt diese Verhältnisse am deutlichsten aus:



Also ist dieses Salz ein Derivat der Pyropervanadinsäure, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur bildet. Es scheint uns, daß eine solche Formel mit einer symmetrischen Lage der Ammoniumhyperoxydrete wahrscheinlicher ist, da erstens die Pyroper-

¹ l. c.

vanadinsäure sich aus 2 Molekeln Metapervanadinsäure bildet, zweitens, wenn man angiebt, daß beide Ammoniumhyperoxydreste sich bei einem Vanadium befinden, so ist es möglich, daß es solch ein Salz giebt, in welchem auch das andere Vanadiumatom mit dem Ammoniumhyperoxydreste verbunden ist. Dabei aber ergab der Versuch negative Resultate: das bei niedriger Temperatur erhaltene Salz erwies sich derselben Zusammensetzung, wie von das oben beschriebene.

Für das vorhandene Salz schliessen wir vollständig die Möglichkeit solch einer Formel aus, in welcher beide Vanadiumatome unmittelbar mit einander verbunden seien; beim Besprechen des Kaliumsalzes werden wir auf die Gründe zurückkommen, welche zu Gunsten der Verbindung dieser Atome durch Sauerstoff sprechen.

Bei der Einwirkung auf die Lösung des Ammoniumsalzes der BaCl_2 -Lösung erhielten wir einen in Wasser unlöslichen Niederschlag von unbestimmter Zusammensetzung, welcher Baryum, als auch Ammoniak enthielt.

Bei der Einwirkung der AgNO_3 -Lösung auf das Ammoniumsalz erhält man einen gelben, unlöslichen Niederschlag, welcher sich schon bei niedriger Temperatur unter Sauerstoffentwicklung zersetzt.

Das Kaliumsalz, $3\text{K}_2\text{O}_2\text{VO}_4 + 2\text{KVO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$,

Um das Kaliumsalz der angegebenen Zusammensetzung zu erhalten, bereiteten wir zuerst das Kalumpervanadat nach A. SCHEUER's Methode.

Zur gesättigten wässerigen Lösung dieses Salzes wurde allmählig die wässerige Lösung von Wasserstoffhyperoxyd und Kalilauge (letztere im Verhältnisse auf $1\text{KVO}_4 - 3\text{KOH}$) so lange zugegossen, bis die Flüssigkeit sich gelb färbte; nach einiger Zeit, in Abhängigkeit von der Menge des Wasserstoffhyperoxydes und Konzentration, fingen gelbe Krystalle auszufallen an; wenn ein großer Überschuss von Wasserstoffhyperoxyd zugesetzt wurde, so ging die Flüssigkeit aus dem Blendendgelben ins Blassgelbe über und dann fielen die Krystalle weit später aus — nur nach 24 Stunden und sogar noch später; bei stark verdünnter Flüssigkeit erhielten wir dieselben gelben Krystalle, indem wir dieselbe im Wasserbade langsam verdunsten ließen und danach eine geringe Menge wässriger Lösung von Wasserstoffhyperoxyd hinzufügten.

Diese Krystalle sind sehr beständig und erhalten sich lange Zeit ohne Veränderung; sie lösen sich schwer im Wasser, denn

bei 19° lösen sich in 100 g nur 0.855 g Salz. Die wässrige Lösung des Salzes entwickelt beim Erwärmen Sauerstoff. Zur konzentrierten und verdünnten H_2SO_4 verhält sich dieses Salz wie das Ammoniumsalz. Das Kaliumsalz krystallisiert sich in Prismen des rhombischen Systems. Dessen Analyse ergab folgende Resultate:

1. Genommen 0.1807 g des Salzes zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes.

Aktiver Sauerstoff gefunden 19.7 ccm (zu 0° und 760 mm reduziert)
oder 0.028171 g = 15.58 %.

Genommen zur Bestimmung K_2O und V_2O_5 0.3823 g des Salzes.

Gefunden V_2O_5 0.1684 g oder 43.97 %.

Gefunden K_2SO_4 0.2595 g oder K_2O 36.66 %.

2. Genommen 0.4277 g des Salzes.

Aktiver Sauerstoff gefunden 45.4 ccm (zu 0° und 760 mm reduziert)
= 0.064922 g = 15.17 %.

V_2O_5 gefunden 0.1887 g = 44.11 %.

K_2SO_4 gefunden 0.2900 g oder K_2O 36.62 %.

3. Genommen 0.3232 g.

Aktiver Sauerstoff gefunden 34.08 ccm (zu 0° und 760 mm reduziert)
= 0.0487264 g = 15.07 %.

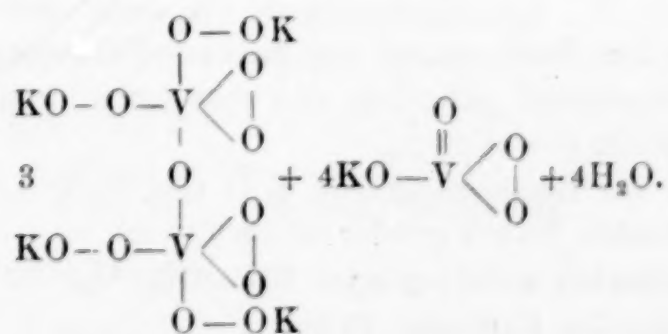
Wie aus der angegebenen Analyse zu ersehen ist, existiert zwischen K_2O , V_2O_5 und dem aktiven Sauerstoffe folgendes Verhältnis: $8K_2O : 5V_2O_5 : 19O$, also ist die empirische Zusammensetzung $K_{16}V_{10}O_{52} + 4H_2O$ oder $K_8V_5O_{26} + 2H_2O$.

Theoretisch berechnet für $K_8V_5O_{26} + 2H_2O$:

Gefunden:

O (aktiver)	14.91 %	15.58	15.17	15.07 %
V_2O_5	44.65 „	43.97	44.11	—
K_2O	36.89 „	36.66	36.62	—

Das Verhältnis von K_2O zu V_2O_5 (8:5) zeigt, daß hier außer der einbasischen Übertanadinsäure sich auch noch eine zweibasische befindet. Wenn wir 4 Molekel des Kaliumpervanadat KVO_4 abziehen, so bleiben $3V_2O_5$ und $6K_2O$; verteilt man also zwischen denselben den aktiven Sauerstoff, so muß diesem Salze folgende Zusammensetzung zugeschrieben werden:



Wie man aus dem ersten Teile dieser Formel sehen kann, erscheint dieses Salz, gleich dem ammoniakalischen als Pyropervanadinsäure, in welcher 3 Atome Wasserstoff der Hydroxylgruppen durch Kaliumhyperoxyde (KO) und ein Atom durch K ersetzt sind.

Indem wir für das vorliegende Salz die angegebene Formel annehmen setzen wir voraus, daß man aus diesem Salz ein anderes erhalten kann, welches eine Verbindung von Kaliumhyperoxyd mit Pyropervanadinsäure darstellt. Zur Lösung dieser Frage und zur Bekräftigung der Formel, welche wir angegeben haben, bemühten wir uns aus diesem Salze solch eins zu erhalten, in welchem alle Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen durch Kaliumhyperoxydreste (KO) ersetzt wären. Zu diesem Zwecke wurde das Salz $3K_2O_2VO_4 + 2KVO_4 + 2H_2O$ in Wasserstoffhyperoxyd unter Zusetzen von KOH (im Verhältnisse von $3K_2O_2VO_4 + 2KVO_4 + 2H_2O - 4-5 KOH$) gelöst; nachdem wurde die Lösung bis 0° abgekühlt und so lange Wasserstoffhyperoxyd zugegossen, bis die Lösung schmutzig-grün wurde; sobald weiteres Zusetzen von Wasserstoffhyperoxyd keine Farbeveränderung mehr hervorrief, fällten wir die Lösung mit abgekühltem Alkohol (wovon nicht über 2 Volumen zugesetzt wurden). Dabei setzte sich ein flockiger Niederschlag mit schmutzig-grünem Schimmer ab. Dieser Niederschlag wurde auf einem abgekühlten Trichter abgesogen, mit kaltem Alkohol, danach mit Äther durchgewaschen und auf eine abgekühlte Thonplatte gebracht und das lufttrockene Salz analysiert.

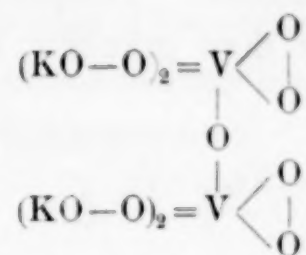
Dieses Salz ist nicht krystallinisch; es löst sich ziemlich leicht in Wasser, wobei langsam Sauerstoff entwickelt wird. Nach langem Stehen beginnen aus der Lösung sich die anfänglich gelben Krystalle des Salzes $3K_2O_2V_4 + 2KVO_4 + 2H_2O$ abzuscheiden.

Dieses Salz zersetzt sich bei Erwärmen mit Verpuffen. Da dieses Salz nicht krystallinisch ist, und beim Stehen sich mit Sauerstoffentwicklung zersetzt, so war es uns wichtig, nur das Verhältniß des aktiven Sauerstoffes zu V_2O_5 und K_2O zu bestimmen.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

1. Genommen zur Bestimmung von Sauerstoff 0.2800 g.
Aktiver Sauerstoff gefunden 32.4 ccm (zu 0° und 760 mm reduziert)
 $= 0.046332 \text{ g} = 16.54 \%$.
2. Genommen zur Bestimmung von K_2O und V_2O_5 0.5178 g des Salzes.
 V_2O_5 gefunden 0.1592 g oder 30.74 %.
 K_2SO_4 gefunden 0.2995 g oder K_2O 31.24 %.
Wasser aus der Differenz 21.48 %.

Die Analyse zeigt, daß das Salz $3K_2O_2VO_4 + 2KVO_4 + 2H_2O$ sich vollständig in ein Salz folgender Zusammensetzung verwandelt hat:



Theoretisch berechnet für $(KOO)_4 \equiv V_2O_5 + 3\frac{1}{2}H_2O$:

	O (aktiver) 16.21 %	Gefunden:
V ₂ O ₅	30.74 „	16.54 %
K ₂ O	31.75 „	30.74 „
		31.24 „

Angegebene Analyse bekräftigt die Voraussetzung, daß das Salz $3K_2O_2VO_4 + 2KVO_4 + 2H_2O$ sich ganz in eine Verbindung der Pyropervanadinsäure mit Kaliumhyperoxyd verwandelt; außerdem die Bildung eines solchen Salzes beseitigt die Möglichkeit der Annahme einer unmittelbaren Verbindung zweier Vanadiumatome mit einander, da ja in solchem Falle in der Molekel weniger Sauerstoff vorhanden sein müßte.

Wenn man dieses Salz bei gewöhnlicher Temperatur darstellt, so erhält man einen gelblichen, flockigen Niederschlag mit grünlichem Schimmer, welcher eine geringe Menge Sauerstoff enthält, obgleich das Verhältnis zwischen K₂O und V₂O₅ dasselbe bleibt, wie die Analyse zeigt:

Genommen zur Bestimmung von Sauerstoff 0.307 g des Salzes.

Aktiver Sauerstoff gefunden 35.7 ccm (zu 0° und 760 mm reduziert)
= 0.05105 g = 16.61 %.

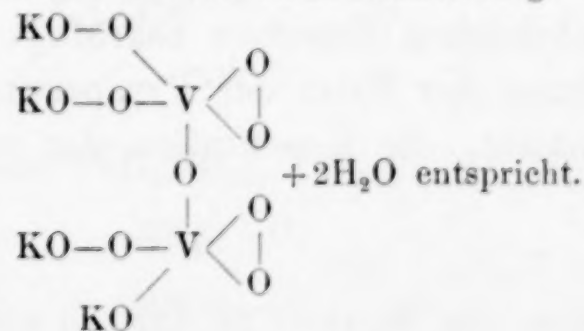
Genommen zur Bestimmung K₂O und V₂O₅ 0.4175 g.

Gefunden V₂O₅ 0.1440 g oder 34.43 %.

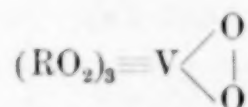
Gefunden K₂SO₄ 0.2817 g oder K₂O 36.42 %.

	Gefunden:	Theoretisch berechnet:
O (aktiver)	16.61 %	15.4 %
V ₂ O ₅	34.43 „	35.0 „
K ₂ O	36.42 „	36.1 „

was annähernd dem Salze der Zusammensetzung

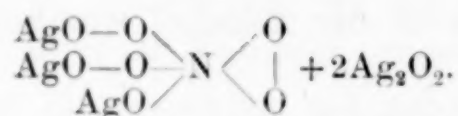


Die Untersuchung der Bedingungen, unter welchen wir die Salze der Pyropervanadinsäure erhalten haben, zeigt uns, daß sie sich nicht nur bei gewöhnlicher Temperatur, sondern auch bei niedriger bilden. Also muß man glauben, daß die Salze der Orthopervanadinsäure



sich nur bei einer Temperatur, welche bedeutend unter 0° ist, bilden können.

Auf die Möglichkeit des Vorhandenseins von Ortoverbindungen für die Übertanadinsäure deutet die Thatsache, daß für die Übersalpetersäure solch eine Verbindung Ag_7NO_{11} bekannt ist, welche neuerdings durch MULDER¹ und SULC² untersucht ist und welche, nach unserer Meinung, eine Verbindung des Salzes der Orthoübersalpetersäure mit Ag_2O_2 darstellt, so daß man die Formel dieses Salzes folgendermaßen ausdrücken kann:



Die Untersuchung von Pyropervanadinsäure zeigte, daß die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen gleichzeitig durch die Reste der Metallhyperoxyde und Metalloxyde ersetzt werden können.

Die Bildung der Salzen solch eines gemischten Typus gab uns die Möglichkeit, die empirischen Formeln zu interpretieren, welche wir für die Salze einiger von uns untersuchten Übersäuren festgestellt haben, um auch die Konstitution dieser Verbindungen klar zu machen.

Bis jetzt hielten wir es nicht für möglich, die Konstitution der Salze der Übersäuren zu besprechen, und wir verfolgten nur ein Ziel — wir wollten zeigen, daß die Metallhyperoxyde sich mit den Übersäuren vereinigen, indem sie Salze bilden, in welchen das Metallhyperoxyd als Base erscheint.

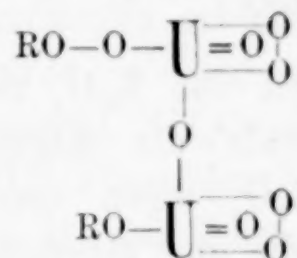
In unseren Untersuchungen³ glauben wir diesen Gedanken genügend mit thatsächlichen Beweisen bekräftigt zu haben. Jetzt, nach der Untersuchung der Salze der Pyropervanadinsäure, halten wir es für zweckmäßig, die Konstitution der von uns früher er-

¹ l. c.

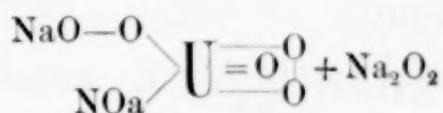
² l. c.

³ Ber. deutsch. chem. Ges. 30, 2902; 31, 632 und 678.

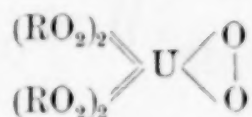
haltenen Salze der Übersäuren zu berühren. Wenden wir uns erstens zu den Salzen der Überuransäure. Wenn wir sie betrachten, bemerken wir, daß die Natrium-, Lithium- und Ammoniumsalze, der Formel $R_2O_2(UO_4)_2$ Salze der Pyroperuransäure darstellen, welche den Salzen der Pyropervanadinsäure analog sind; dieselben können folgendermaßen ausgedrückt werden:



Die Salze der Überuransäure des Typus $(R_2O_2)_2UO_4$, z. B. das Natriumsalz $(Na_2O_2)_2UO_4$ muß folgende Konstitution haben:



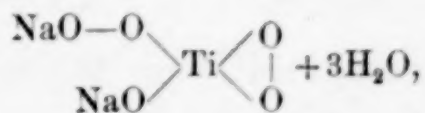
und stellt demnach eine Verbindung der Orthoüberuransäuresalze mit Natriumhyperoxyde dar. Solch eine Formel scheint uns wahrscheinlicher, als wenn man zugeben würde, daß die Überuransäure vierbasisch ist und ihre Salze vom Typus $(R_2O_2)_2UO_4$ folgende Konstitution haben:



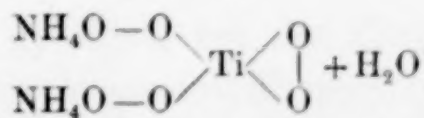
da die durch Aluminiumoxydhydrat hervorgerufene Spaltung des Salzes $(Na_2O_2)_2UO_4$ zeigt, daß ein Drittel des gebildeten Wasserstoffhyperoxyds im ersten Momente der Einwirkung, während das zweite Drittel erst nach wiederholtem Durchschütteln mit Aluminiumoxydhydrat stattfunden hat.

Wenn wir ferner die Salze der Übertitansäure betrachten, so gelangen wir zu folgenden Konstitutionsformeln:

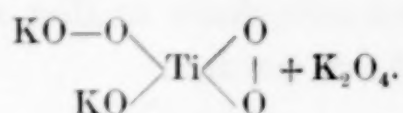
Das Natriumsalz, $Na_2O_2 \cdot TiO_3 + 3H_2O$, muß folgende Konstitution haben:



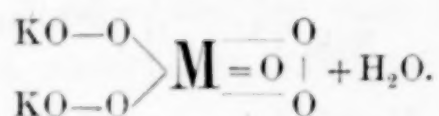
das Ammoniumsalz $(NH_4HO_2)_2 \cdot TiO_3$:



Das basische Kaliumsalz der Übertitansäure $\frac{K_2O_4}{K_2O_2} < TiO_3$ stellt eine Verbindung des Kaliumhyperoxyds K_2O_4 mit einem Salze dar, welches der Konstitution des Natriumsalzes analog ist:



Als Beweis der Anwesenheit von K_2O_4 in diesem Salze dient die Thatsache, daß dieses Salz die Eigenschaften behält, welche dem Kaliumhyperoxyde K_2O_4 eigen sind;¹ es ist hygroskopisch, färbt sich an der Luft gelb und zersetzt sich beim Stehen unter Sauerstoffentwicklung. Was die Übermolybdänsäure anbetrifft, so kann man die Konstitution der Kaliumsalze $\frac{K_2O_2}{H_2O_2} > MoO_4$ durch folgende Formel ausdrücken:

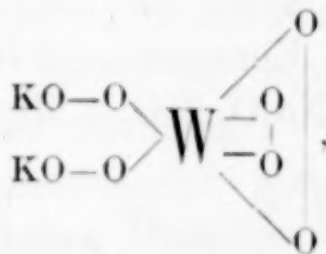


Aus den Salzen der Überwolframsäure ist am beständigsten das Salz $K_2O_4WO_4 + H_2O$. Man kann dieses Salz folgendermaßen ausdrücken:



Indem wir solch eine Formel annehmen, geben wir zu, daß ein Atom des Wasserstoffes der Überwolframsäure durch den Kaliumhyperoxydrest KO_2 (monomolekulare Formel von K_2O_4 , dessen Hydrat $H_2K_2O_6$ oder HKO_3 ist)² ersetzt wird, der andere Wasserstoff aber durch den KO-rest.

Wir halten diese Formel für mehr wahrscheinlich als:

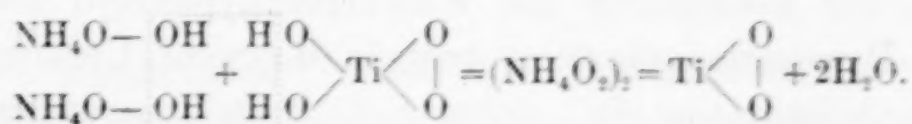


wo das Verhältniß zwischen dem aktiven Sauerstoff und der Wolframsäure nicht durch 1:1, sondern durch 2:1 ausgedrückt wird.

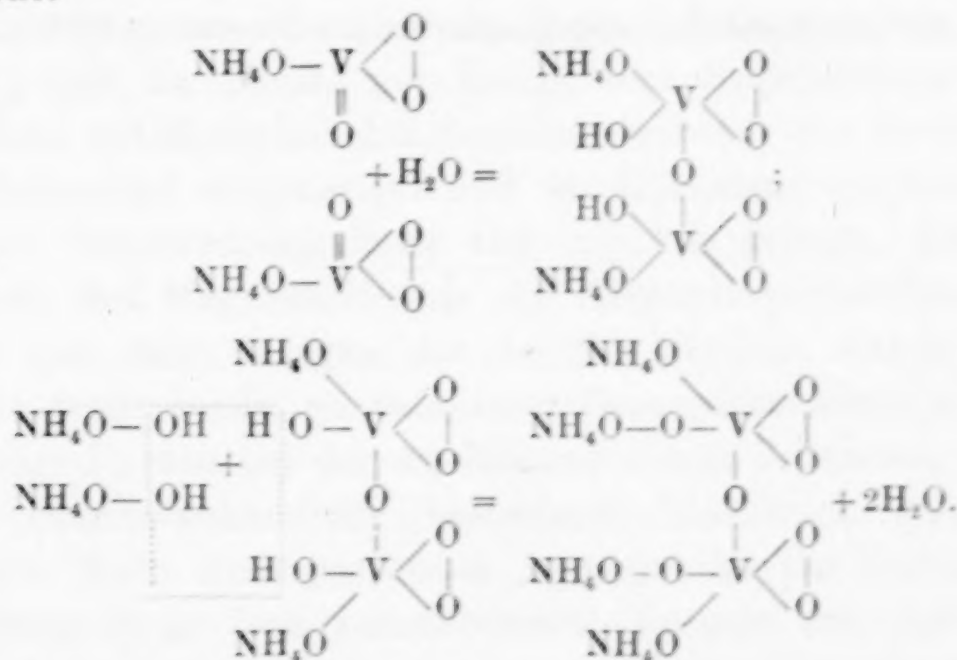
¹ Lieb. Ann. 193, 241.

² l. c.

Die Entstehung der Verbindung von Metallhyperoxyden mit Übersäuren betrachtend, sehen wir, daß die Mehrzahl dieser Salze sich nach dem Typus der doppelten Umsetzungen bildet, wobei die Metallhyperoxydhydrate mit den Übersäuren unter Wasserelimination reagieren, gleich wie auch die Metalloxydhydrate mit Säuren gegenseitig einwirken. Thatsächlich befinden sich in den Bedingungen, nach welchen wir unsere Verbindungen erhielten, d. h. in Gegenwart von H_2O_2 , nicht Metallhyperoxyde, sondern ihre Hydrate, so zum Beispiel für Ammoniumhyperoxyd $\text{NH}_4\text{O}-\text{OH}$ (eine monomolekulare Formel von $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$). Diese Metallhyperoxydhydrate reagieren mit den Übersäuren, so z. B. das Ammoniumhyperoxydhydrat mit Übertitansäure:



Das übertitansäure Ammoniumhyperoxyd bildet sich bei der Zusammenwirkung der Übertitansäure mit Ammoniumhyperoxydhydrat:



Demnach entsteht hier die Reaktion der doppelten Umsetzung zwischen der wässrigen Lösung des Ammoniumhyperoxydhydrats und Pyropervanadinsäure.

Unsere Untersuchungen der Übersäuren erlauben uns folgende Schlüsse zu ziehen:

1. Die sogenannten Übersäuren sind nach dem Typus der Wasserstoffhyperoxyde gebildet; bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure bilden sie Wasserstoffhyperoxyd, bei der Einwirkung

von konz. H_2O_2 entwickeln sie ozonierten Sauerstoff, den Metallhyperoxyden analog.

2. Die Verbindungen von Metallhyperoxyden mit H_2O_2 müssen als Hyperoxydhydrate, welche nach dem Typus $\text{RO} - \text{OH}$ und $\overset{\text{II}}{\text{R}} < \begin{smallmatrix} \text{O} - \text{OH} \\ \text{O} - \text{OH} \end{smallmatrix}$ gebildet sind, betrachtet werden, also erscheinen sie den gewöhnlichen Metalloxyden ROH und $\overset{\text{II}}{\text{R}} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ analog.

3. Die Metallhyperoxydhydrate treten mit den Übersäuren in doppelte Umsetzung ein, wobei sich Metallhyperoxydsalze der Übersäuren bilden.

4. Die Metapervanadinsäure geht in vierbasische Pyropervanadinsäure bei der Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd über.

5. Die Pyropervanadinsäure tritt in doppelte Umsetzung mit Metallhyperoxydhydraten ein, wobei sich Metallhyperoxydsalze der Pyropervanadinsäure bilden.

Odessa, Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. November 1898.

Die Bestimmung der Borsäure.

Von

F. A. GOOCH und LOUIS CLEVELAND JONES.¹

Nach ROSENBLADT² sollen zur Bestimmung der Borsäure in ihren Salzen diese Körper mit Schwefelsäure behandelt, mit Methylalkohol destilliert, dann das Destillat über Magnesiumoxyd verdampft und der Rückstand geglüht und gewogen werden. Etwas später wurde, ohne Kenntnis der ROSENBLADT'schen Arbeit, von dem einen von uns eine ähnliche Methode³ beschrieben, die darin bestand, daß die Borate mit Essig- oder Salpetersäure behandelt und sodann mit Methylalkohol destilliert wurden; das Destillat wurde mit Calciumoxyd eingedampft und der Rückstand geglüht. Im Verlaufe der Untersuchung hatte sich nämlich gezeigt, daß die Unlöslichkeit des Magnesiumoxyds die Absorption der Borsäure verzögerte und daß dagegen das leichter lösliche Calciumoxyd die Borsäure fester binde, so daß diese Base vorzuziehen ist.

Einige Punkte bei der Ausführung dieses Prozesses, auf welche in der Originalabhandlung besonderer Nachdruck gelegt wurde, waren die Wahl eines passenden Apparats für die Destillation, die Anwendung einer lose verschlossenen Vorlage zur Aufnahme des Destillates in gelöschtem Kalk, die sorgfältige Entfernung von jeder Spur Wasser aus der Substanz in der Retorte vor dem Ansäuern und der Behandlung mit Methylalkohol, die richtige Anwendung der Säure und ein sorgfältiges Abdampfen und Verglühen.

Die Erzielung guter Resultate hängt von der sorgfältigen Beobachtung aller Einzelheiten ab. Verschiedene Forscher haben Modifikationen zu diesem Verfahren angegeben; so war z. B. ur-

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² *Zeitschr. anal. Chem.* **26**, 21.

³ *Amer. Chem. Journ.* **9**, 23.

sprünglich vorgeschlagen, das Calciumoxyd in einem grossen Platintiegel zu glühen, dann den Kalk in die Vorlage, die zur Aufnahme des Destillates dienen sollte, überzuführen, schliesslich den Inhalt der Vorlage wieder in den Tiegel zu bringen und dann zu verglühen. PENFIELD¹ dagegen zieht vor, das Calciumoxyd in einem kleinen Tiegel zu glühen, das Destillat in Ammoniak aufzufangen, letzteres über dem Kalk in einer grossen Platinschale abzudampfen, den Rückstand wieder in den kleinen Tiegel zu bringen, abzudampfen und zu verglühen. KRAUT² befürwortet eine Veränderung des Apparates, ohne eine wesentliche Änderung an den Versuchsbedingungen vorzunehmen. MOISSAN³ schlug ebenfalls einige Veränderungen am Apparate vor und vermied eine Überführung des Calciumoxyds aus einem Gefäss in das andere, indem er das Destillat allein in einer geschlossenen Vorlage auffing, die mit einer mit Ammoniak versehenen Kugel versehen war, um ein Entweichen der Borsäure aus dem Destillat zu verhindern. Ausserdem soll nach MOISSAN die 15—20 fache der theoretisch erforderlichen Kalkmenge angewendet werden.

Nach unseren Erfahrungen erscheint es ganz unzweifelhaft, dass diese beträchtliche Quantität Kalk nur dann erforderlich ist, wenn sehr viel Salpetersäure zur Destillation angewendet ist und wenn infolgedessen das Destillat sehr sauer ist. Diese Schwierigkeit lässt sich nun leicht dadurch beseitigen, dass man etwas Phenolphthalein als Indikator in die Retorte bringt und nur solange Salpetersäure zusetzt, bis eine deutlich saure Reaktion vorhanden ist. Der Zusatz von einem Tropfen Säure und einem Tropfen des Indikators sollte ein- oder zweimal während der Destillation wiederholt werden um sicher die aus dem zersetzten Salz verflüchtigte Säure zu ersetzen. Ein Überschuss von Salpetersäure wirkt schädlich, nicht nur weil sie beim Überdestillieren den Kalk neutralisiert, sondern auch weil unter solchen Umständen das zur Trockne verdampfte Gemisch von Calciumhydroxyd und Borat Neigung zeigt, explosionsartig zu verpuffen, wenn man gleich nach dem Trocknen mit dem Verglühen des Rückstandes beginnt. Wenn der Rückstand dagegen nach und nach auf einem Glühturm so stark wie möglich erhitzt wird, bevor man den Tiegel direkt in der freien Flamme glüht,

¹ *Amer. Journ. Sc. [Sill.]* **34**, 222.

² *Zeitschr. anal. Chem.* **36**, 3.

³ *Compt. rend.* **116**, 1084.

so tritt diese Erscheinung nicht ein; wir sind geneigt, sie zurückzuführen auf die Einwirkung der durch die Absorption salpetriger Dämpfe im Kalk entstehenden Nitrate und Nitrite, auf den Alkohol oder irgend eine andere organische Substanz, welche während der Verdampfung und des Trocknens im Kalk zurückgehalten wird, wenn das letztere nicht längere Zeit bei hoher Temperatur fortgesetzt wird.

Dafs man bei der Anwendung von kleinen Quantitäten Kalk — vorausgesetzt natürlich eine vorsichtige Dosierung der Salpetersäure und eine sorgfältige Innehaltung der Trocknungsbedingungen — gute Resultate erhalten kann, erkennt man aus den Tabellen der Originalabhandlung, wie auch aus den folgenden Versuchen, bei denen Phenolphthalein als Indikator angewendet und der Rückstand vor dem Glühen stark auf einem Glühturm erhitzt wurde.

Angewandtes CaO g	Angewandte B ₂ O ₃ g	Gefundene B ₂ O ₃ g	Fehler g
2.3405	0.1788	0.1792	+0.0004
1.7620	0.1790	0.1785	-0.0005
2.1757	0.1824	0.1840	+0.0016
2.5656	0.1788	0.1786	-0.0002

Diese Resultate sind im grofsen und ganzen ziemlich genau. Andererseits haben wir bei ganz gleicher Arbeitsweise, aber unvorsichtigem Erhitzen Fehler von 0.0030 g bis 0.0060 g erhalten. Zweifellos dient die Anwendung einer gröfseren Menge von Calciumoxyd — wie MOISSAN vorgeschlagen hat — dazu, das explosive Gemisch in einer grofsen Quantität eines indifferenten Stoffes zu verteilen, welche hinreichend ist, die Explosion zu verhindern; doch erreicht man einfacher dasselbe Ziel, wenn man so stark wie möglich auf einem Glühturm erhitzt, bevor man den Tiegel der direkten Flamme aussetzt. Die ganze Schwierigkeit fällt fort, wenn man an Stelle der Salpetersäure Essigsäure anwendet, trotzdem ist es auch in diesem Falle besser, zunächst den Glühturm anzuwenden und so die Gefahr eines mechanischen Verlustes durch allzuschnelle Verbrennung zu vermeiden.

In der folgenden Tabelle sind einige Bestimmungen enthalten, die nach der beschriebenen Methode unter Anwendung von Essigsäure ausgeführt wurden.

Angewandtes CaO	Angewandte B ₂ O ₃	Gefundene B ₂ O ₃	Fehler
g	g	g	g
0.9977	0.2065	0.2062	-0.0003
1.0220	0.2067	0.2070	+0.0003
1.3717	0.2077	0.2075	-0.0002
1.1310	0.1791	0.1795	+0.0004

Die hier aufgeführte Tabelle, sowie die Resultate der genannten Chemiker sind ein hinreichender Beweis gegen die Kritik von REISCHLE,¹ welcher behauptete, daß weder Essig- noch Salpetersäure beim Austreiben der Borsäure in der Destillationsmethode gute Resultate geben. Es ist indessen von dem einen von uns² nachgewiesen worden, daß sogar Kohlensäure stark genug ist, eine vollständige Verflüchtigung der Borsäure mit Methylalkohol zu bewirken.

Die Anwendung des Kalkes zur Absorption der Borsäure.

THADDEEFF³ hat ganz kürzlich von der Anwendung des Calciumoxyds zum Absorbieren der Borsäure beim Destillieren alkoholischer und wässriger Lösungen abgeraten und zwar aus dem Grunde, weil dieser Körper sehr hygroskopisch ist, und weil er infolgedessen nur sehr schlecht zur Wägung gebracht werden kann. Er schlägt vor, an Stelle der Anwendung des Calciumoxyd die Borsäure in Lösung zu halten und dieselbe in Form von Kaliumborofluorid zur Wägung zu bringen.

Das von THADDEEFF schliesslich vorgeschlagene Verfahren besteht darin, daß man die Borsäure aus ihren Verbindungen durch Schwefelsäure freimacht, dann unter Zusatz von Methylalkohol durch einen Strom trockener Luft verflüchtigt, das Destillat in Kaliumhydroxyd auffängt, das Gemisch von Hydroxyd und Borat mit einem Überschufs von Flufssäure behandelt, auf dem Wasserbade trocken dampft, den Rückstand von Fluorid und Borofluorid bei gewöhnlicher Temperatur zwei Stunden lang mit 50 ccm einer Kaliumacetatlösung vom spez. Gewicht 1.14 behandelt, hierauf 100 ccm Äthylalkohol (spez. Gewicht=0.805) zusetzt und noch 12 Stunden digeriert,

¹ *Zeitschr. anal. Chem.* **26**, 512.

² JONES, *Amer. Journ. Sc. [Sill.]* **5**, 442.

³ *Zeitschr. anal. Chem.* **36**, 568.

durch Papier filtriert, den Rückstand mit 62—72 ccm Alkohol (spez. Gewicht = 0.805) auswäscht, bei 100° trocknet und endlich als Kaliumborofluorid zur Wägung bringt. Später wird dann das letztere in heissem Wasser gelöst und durch Calciumchlorid auf eine etwaige Verunreinigung mit Fluoriden geprüft. Diese Methode von THADDEEFF ist offenbar nicht ohne Schwierigkeiten; denn abgesehen davon, daß man längere Zeit mit den verschiedenen Reagentien von bestimmter Konzentration digerieren muß, ist es auch noch notwendig, die Kieselsäure aus der zur Verwendung gelangenden Flußsäure zu entfernen (auch in der sogenannten chemisch reinen Flußsäure des Handels ist letztere vorhanden), weil sonst SiO_2 im Borofluorid als Kaliumsiliciumfluorid zurückbleiben würde. Ferner bleibt noch die durch das Trocknen des Papierfilters verursachte Ungenauigkeit, und schliesslich ist es nicht ohne weiteres klar, daß man aus einem Gemisch von saurem Kaliumfluorid und Borofluorid das erstere durch Kaliumacetat quantitativ auswaschen kann, so daß es vollständig in Lösung geht, während das Borofluorid vollständig zurückbleibt. Ausserdem aber ist es aus theoretischen Gründen sehr wahrscheinlich, daß sich beim Trockendampfen der Lösung des Salzgemisches in Gegenwart der freien Flußsäure ein Teil der Borsäure verflüchtigt und so einen Verlust verursacht. Dieser letztere Punkt wurde näher untersucht, indem in einer Platinretorte ein Gemisch von gleichen Teilen Borax und Kaliumhydroxyd mit einem Überschufs von Flußsäure destilliert und das Destillat in Kaliumhydroxydlösung aufgefangen und nach dem Trockendampfen auf Borsäure geprüft wurde. Es fand sich nun, daß der Rückstand des abgedampften Destillates beim Behandeln mit Schwefelsäure und Methylalkohol Alkoholdämpfe abgab, welche deutlich mit grüner Borsäureflamme brannten. Eine andere Probe des Rückstandes zeigte deutlich die Borsäurereaktion bei der Prüfung mit Curcumapapier nach dem Ansäuern mit Salzsäure.

In den angewendeten Reagentien fand sich keine Spur von Borsäure. Es ist also klar, daß Borsäure beim Eindampfen eines Gemisches von Kaliumfluorid und Borofluorid in saurer Lösung sich verflüchtigt. Die Grösse des dadurch bedingten Fehlers läßt sich aus der untenstehenden Zusammenstellung der diesbezüglichen Versuche erkennen. Gemessene Mengen einer Borsäurelösung von bekanntem Gehalte, die durch Auflösen eines genau bestimmten Gewichtes wasserfreien Borsäureanhydrids zu 1 Liter Wasser hergestellt

war, wurden mit einer Kaliumhydroxydlösung¹ in solchem Verhältnis zusammengebracht, wie sie im Kaliumborofluorid vorhanden sind, und dann wurde ein Überschuss von Flußsäure zugesetzt. Das Gemisch wurde verdampft, der Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen; natürlich wurde die ganze Operation in Platin ausgeführt.

Die dem angewandten KOH äquivalente Menge HKF ₂	Angewandte B ₂ O ₃	Theoretisches Gewicht des KF.BF ₃	Gefundenes KF.BF ₃	Fehler bezogen auf KF.BF ₃	Fehler bezogen auf B ₂ O ₃
mg	mg	mg	mg	mg	mg
0.3531	0.1582	0.5701	0.5580	−0.0121	−0.0033
0.3192	0.1430	0.5154	0.5100	−0.0054	−0.0015
0.3192	0.1430	0.5154	0.5030	−0.0124	−0.0034
0.3192	0.1430	0.5154	0.5088	−0.0066	−0.0018
0.3192	0.1430	0.5154	0.5114	−0.0040	−0.0011

In den Versuchen 1—3 betrug das Volumen der verdampften Lösung etwa 50 ccm. Bei Versuch 4 wurde dies Volumen vor dem Ansäuern erst auf die Hälfte reduziert, während bei Versuch 5 vor dem Zusatz der Flußsäure erst um die Hälfte verdünnt wurde. Es wird aus der Tabelle klar, daß bei dieser einzigen Operation des Verfahrens von THADDEEFF schon ein beträchtlicher Verlust auftritt. Andererseits erhielten wir bei der Ausführung der genannten Methode stets einen Überschuss, höchst wahrscheinlich aus dem Grunde, weil der durch Verflüchtigung eintretende Verlust durch die Ungenauigkeit beim Auswaschen mehr als ausgeglichen wird. Es ist klar, daß diese Methode genaue Resultate nur dann geben kann, wenn die beiden Fehler sich gerade aufheben.

Ziehen wir diese unvermeidliche Mangelhaftigkeit und Ungenauigkeit der THADDEEFF'schen Methode in Betracht, so kann sie nicht als ein passender Ersatz für die ursprüngliche Methode, bei welcher die Borsäure für die Wägung in Calciumoxyd aufgefangen wurde, angesehen werden, besonders aus dem Grunde, weil die Schwierigkeiten, das Calciumoxyd zur Gewichtskonstanz zu bringen, durchaus nicht unüberwindlich sind.

¹ Das KOH war kieselsäurefrei; der Titer der Lösung wurde gewichtsanalytisch nach Überführung in Chlorid bestimmt.

So zeigt die folgende Tabelle eine Reihe von Gewichten, welche in verschiedenen Versuchen gefunden wurden, als Calciumoxyd in einem Platintiegel von 50 ccm Inhalt auf einem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz gebracht wurde, sowie die Gewichte, welche man fand, als eine bekannte Menge von titrierter Borsäurelösung hinzugefügt und nach dem Verdampfen geglüht wurde. Die angeführten Resultate wurden gefunden bei Experimenten, die an Tagen mit mittlerer Feuchtigkeit ausgeführt wurden. Sie wurden mit größter Sorgfalt gemacht, um die Genauigkeitsgrenze, mit welcher Calciumoxyd und die von demselben absorbierte Borsäure unter den gewöhnlich herrschenden Bedingungen gewogen werden kann, festzustellen. Das erste jedes angeführten Gewichtes von Calciumoxyd war nach starkem, halbstündigem Glühen über dem Gebläse festgestellt worden. Die folgenden Gewichte waren nach je 5 minutenlangem Erhitzen in gleicher Weise gewonnen.

In allen Fällen bleibt der Tiegel eine bestimmte Zeit im Schwefelsäure-Exsiccator stehen, und nachdem das annähernde Gewicht einmal festgestellt war, wurden die Gewichtsstücke der vorherigen Wägung auf die Wage gesetzt, bevor der Tiegel aus dem Exsiccator herausgenommen wurde. Der Durchschnitt der eingeklammerten Gewichtszahlen ist das den Rechnungen als konstant zu Grunde gelegte Gewicht.

Nr.	Angewandtes CaO g	Angewandte B ₂ O ₃ g	Angewandtes CaO + B ₂ O ₃ g	Gefundenes CaO + B ₂ O ₃ g	Fehler g
1	0.9505 0.9493 } 0.9493 0.9493 }	0.2095	1.1588	1.1590 } 1.1591 } 1.1591	+0.0003
2	1.1319 1.1317 } 1.1313 } 1.1315 1.1315 }	0.2150	1.3465	1.3499 1.3474 } 1.3475 } 1.3475 1.3476 }	+0.0010
3	0.8028 0.8025 } 0.8024 0.8024 }	0.1184	0.9208	0.9205 0.9206 } 0.9206 0.9206 }	+0.0002
4	2.6980 2.6975 2.6973 } 2.6973 2.6973 }	0.2073	2.9046	2.9043 2.9049 } 2.9048 2.9044 }	+0.0002

Man kann hiernach offenbar das Calciumoxyd mit Genauigkeit zur Wägung bringen; nichtsdestoweniger ist es wünschenswert, ein weniger hygroskopisches Absorptionsmittel zu benutzen, um die ganzen Operationen einfacher zu gestalten.

Die Anwendung von Natriumwolframat als Absorptionsmittel.

Bei den Versuchen, ein geeignetes Material von geringerer Hygroskopizität zum Ersatz des Calciumoxyds als Absorptionsmittel für die Borsäure ausfindig zu machen, fanden wir, daß zu diesem Zwecke Natriumwolframat, welches mit einem geringen Überschuß Wolframsäure über den theoretischen Gehalt geschmolzen ist, um die Gegenwart jeder Spur von Karbonat auszuschließen, sich ausgezeichnet eignet. Dieser Körper zeigt konstantes Gewicht, ist nicht hygroskopisch, löst sich in Wasser und läßt sich aus der Lösung nach dem Verdampfen und Glühen quantitativ wiedergewinnen.

Um den Wert dieses Körpers als Absorptionsmittel für Borsäure zu prüfen, wurden Portionen von 4—7 g in einem Platintiegel von 50 ccm Inhalt geschmolzen und gewogen, worauf das Wolframat in Wasser gelöst und die Lösung mit einer bekannten Menge titrierter Borsäurelösung versetzt wurde. Nach dem Verdünnen, Mischen, Abdampfen und dem Verglühen des Rückstandes sollte die Gewichtszunahme des Wolframats die Menge der von demselben aufgenommenen Borsäure darstellen. Die Resultate in der folgenden Tabelle zeigen, welche Genauigkeit man unter den geschilderten Versuchsbedingungen nach dieser Methode erzielen kann.

Angewandtes $\text{Na}_2\text{WO}_4 +$ WO_3 g	Angewandte B_2O_3 g	Gefunden. B_2O_3 g	Fehler bezog. auf B_2O_3 g
6.5416	0.1784	0.1771	−0.0013
7.3134	0.1786	0.1773	−0.0013
5.5003	0.0950	0.0952	+0.0002
4.1394	0.0944	0.0944	0.0000
7.5037	0.2148	0.2149	+0.0001
4.7744	0.2718	0.2702	−0.0016
6.6470	0.2503	0.2487	−0.0016

Bei den Versuchen 3—7 wurde das Wolframat nach der ersten Wägung gelöst, in eine größere Platinschale gebracht und in dieser mit der Borsäurelösung versetzt. Nach dem Abdampfen auf ein

passendes Volumen brachte man die Wolframatborsäurelösung in den ursprünglichen Tiegel zurück, dampfte dann vollständig ab und glühte den Rückstand.

Es ergibt sich aus dieser Zusammenstellung, daß die Fehler im allgemeinen nicht übermächtig groß sind — im Mittel -0.0008 g — obgleich das Natriumwolframat die Borsäure nicht vollständig zurückhält. Als bei dem Destillationsprozeß an Stelle des Calciumoxyds das Wolframat benutzt wurde, erhielt man gleichfalls sehr gute Resultate.

Wir benutzten vorzugsweise den Originalapparat mit der Änderung, daß der als Vorlage dienende Erlenmeyerkolben dicht an den Kühler angeschlossen und mit Wasserkugeln versehen ist. Die Retorte läßt sich sehr leicht aus einer 150 ccm-Pipette herstellen und hat den besonderen Vorteil, daß die während der Destillation verspritzten Teile des Rückstandes durch eine leicht drehende Bewegung der Retorte von den Wänden des Gefäßes herabgespült werden können.

Es wurde gefunden, daß es zweckmäßig ist, das Wolframat längere Zeit mit dem Destillat in Berührung zu lassen, bevor es an der Luft verdampft wird. Das Destillat wurde deswegen in der verdünnten Natriumwolframatlösung, die sich in der eisgekühlten und mit Wasser abgesperrten Vorlage befand, aufgefangen, das Gemisch tüchtig umgeschüttelt, $\frac{1}{2}$ Stunde lang stehen gelassen, sodann in einer großen Schale auf ein kleines Volumen verdampft und schließlich in den Tiegel gebracht, in dem das Wolframat ursprünglich abgewogen war. Nach dem völligen Trocknen des Rückstandes wurde bis zum Schmelzen erhitzt und gewogen. Wenn zur Destillation Essigsäure angewendet war, so wurde die geschmolzene Masse beim Glühen möglichst stark mit der Luft in Berührung gebracht (indem man sie durch Schräglegen des Tiegels auf die Seitenwandungen fließen liefs), bis die Farbe nach dem Abkühlen weiß war, um den reduzierenden Einfluß des Acetats zu eliminieren. Bei den in der folgenden Tabelle zusammengestellten Versuchen wurde zum Auffangen der Borsäure in der Vorlage Wolframat angewendet; die Destillation wurde wie gewöhnlich mit Methylalkohol ausgeführt und die Borsäure aus ihren Salzen durch Essig-, Salpeter- oder Schwefelsäure unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator freigemacht.

Angewandtes $\text{Na}_2\text{WO}_4 +$ WO_3 g	Angewandte B_2O_3 g	Gefunden. B_2O_3 g	Fehler g
---	---	--	-------------

Mit Salpetersäure.

8.5516	0.1582	0.1572	−0.0010
4.9639	0.1329	0.1323	−0.0006
8.0033	0.1267	0.1256	−0.0011

Mit Essigsäure.

4.9658	0.1434	0.1418	−0.0016
6.0289	0.1431	0.1433	+0.0002
4.6797	0.1589	0.1587	−0.0002
4.0013	0.1433	0.1422	−0.0011

Mit Schwefelsäure.

6.3439	0.1582	0.1579	−0.0003
8.8227	0.1582	0.1577	−0.0005
10.1516	0.1265	0.1264	−0.0001
6.5738	0.1392	0.1390	−0.0002

Ein großer Überschuss von Säure ist schädlich, besonders bei Benutzung von Schwefelsäure; denn wenn diese Säure mit dem Methylalkohol überdestilliert, wie dies thatsächlich schon bei 100° stattfindet, wenn ein beträchtlicher Überschuss vorhanden ist, so wird ein Teil derselben wenigstens von dem Wolframat hartnäckig festgehalten und giebt so einen zu hohen Wert für die Borsäure.

Die Anwendung des Wolframats bietet keine Schwierigkeiten und man erhält bei seiner Benutzung genaue Werte.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Dezember 1898.

Über die Titerstellung in der Jodometrie.¹

Von

JULIUS WAGNER.

Einleitung.

Die Titerstellung der jodometrischen Lösungen gründet sich jetzt wohl allgemein auf die Erzeugung von Jod in angesäuerter Jodkaliumlösung. VOLHARD² hat hierzu Permanganatlösungen verwendet. Von anderen Oxydationsmitteln gebraucht man die Bromate und Jodate von Kalium und Natrium, die Chromate des Kaliums, sowie das Kaliumbijodat. Diese Körper habe ich auf ihre Brauchbarkeit verglichen. Ehe ich jedoch darüber spreche, will ich erst einiges über den Gebrauch der Stärke u. s. w. mitteilen.

Allgemeines.

Die Stärkelösung.

Zur genaueren Beobachtung der Endreaktion pflegt man bei Titrationen mit Jod der Flüssigkeit etwas Stärkelösung zuzusetzen. Neuerdings titrieren einige Forscher ohne diesen Zusatz, und ich kann ebenso, wie dies MEINEKE³ bereits thut, aus eigener Erfahrung bestätigen, daß bei Verwendung von $\frac{1}{10}$ und $\frac{1}{20}$ Thiosulfatlösungen die Erkennung des Endpunktes ebenso genau bleibt. Bei $\frac{1}{100}$ Thiosulfatlösungen erzielt man zweifellos mit Zusatz von Stärke eine größere Genauigkeit. Immerhin erleichtert der Stärkezusatz die Erkennung der Endreaktion beträchtlich und ich wende diesen Zusatz stets an.

¹ Teilweiser Abdruck aus „Mafsanalytische Studien“, Habilitationsschrift des Verfassers (Leipzig 1898).

² *Lieb. Ann.* (1879) **198**, 333.

³ *Chem. Ztg.* (1897) **19**, 5.

Für die Bereitung der Stärkelösung sind eine Anzahl von Vorschriften gegeben, die zum großen Teile sich bemühen, die Stärkelösung haltbar zu machen. Nach meiner Erfahrung ist eine Sterilisierung¹ der Stärkelösungen eigentlich kaum nötig. Die Hauptursache der Nichthaltbarkeit, das Rückgängigwerden der Lösungen nämlich, kann selbstverständlich durch einen sterilisierenden Zusatz nicht wirkungslos gemacht werden. Eine Zusammenstellung der verschiedenen Vorschriften giebt CLASSEN in MOHR's Lehrbuch der Titrimethoden. (7. Aufl., S. 303.)

Von den verschiedenen Vorschriften möchte ich hier zwei hervorheben, die von ZULKOWSKY und die im MOHR fehlende, aber im deutschen Arzneibuch aufgenommene, nämlich die auf der Verwendung von Jodzink beruhende Methode.

ZULKOWSKY's Lösung empfiehlt CLASSEN besonders. Die Lösung ist als solche nicht käuflich; die Firma Dr. SCHUCHART in Görlitz liefert nur eine unter Alkohol befindliche teigige Masse, die erst in heißem Wasser gelöst werden muß. Das Präparat steht in seiner Wirkung anderen guten Stärken nicht nach; wegen der Beschaffenheit des Handelspräparates ist es aber schwer möglich, Lösungen von bekanntem Gehalt herzustellen. Außerdem hat es einen hohen Preis und keine Vorzüge irgendwelcher Art. Zweifellos war die Vorschrift von ZULKOWSKY seiner Zeit eine wesentliche Verbesserung; jetzt ist sie überholt.

Die Jodzinkstärkelösung hat den Vorzug gleichbleibender Zusammensetzung, ist in guter Qualität käuflich und giebt völlig befriedigende Ergebnisse. Ihr Preis² ist aber höher, als es für die meisten Chemiker wünschenswert ist.

In der Wirksamkeit steht für maßanalytische Versuche den beiden eben erwähnten Lösungen vollständig gleich eine aus Ozonstärke bereitete Lösung. Nach einem Verfahren von SIEMENS & HALSKE stellt die Stärkefabrik von CARL CONRAD in Kyritz aus gewöhnlicher Stärke durch Behandeln mit Ozon und Chlor zwei Präparate dar, die zu kaum höherem Preise als gewöhnliche Stärke im Handel vorkommen.³ Sie tragen die Bezeichnungen: „Raffinierte

¹ Nach einer mündlichen Mitteilung des Herrn Prof. OSTWALD scheint Quecksilberjodid trotz seiner minimalen Löslichkeit ein ausreichend sterilisierender Zusatz zu sein.

² Das Kilogramm kostet Mk. 1.60.

³ 100 kg lösliche Stärke kosten 26 Mk., ein 5 kg-Packet einschließlich Porto Mk. 1.80

Ozonstärke“ und „Lösliche Ozonstärke“. Beide sind, nach einer freundlichen Mitteilung des Herrn Prof. AMBRONN hier, mikroskopisch von gewöhnlicher Stärke durchaus nicht zu unterscheiden. Sie unterscheiden sich durch die verschiedene Löslichkeit in Wasser. Raffinierte Stärke soll nach den Angaben des Fabrikanten beim Kochen verkleistern, die lösliche sich wasserklar lösen. Nach meinen Erfahrungen lassen sich aber auch 2—3%ige wasserklare Lösungen von raffinierter Stärke herstellen. Ich habe durchweg 2%ige Lösungen verwendet und diese so bereitet, daß ich die Stärke mit wenig kaltem Wasser verrieb und dann in die nötige Menge siedenden Wassers unter Umrühren eingoß. So erfolgt die Lösung sofort. Zweckmäßig kühlt man dann rasch ab, um die hydrolytische Spaltung der Stärke möglichst gering zu halten. Ich habe derartige Lösungen bis zu vier Wochen, teilweise bei großer Sommerhitze, in offenen, aber enghalsigen Gefäßen stehen lassen, ohne daß ein Verderben eintrat. Allerdings trübt sich die Lösung mit der Zeit, und es erfolgt auch ein kleiner Absatz, ohne daß die Gebrauchsfähigkeit aber irgendwie leidet.

Über das Verhalten der Stärkelösung bei der Titration ist soviel wie nichts bekannt. Wohl existiert eine größere Arbeit von MEINEKE¹ über die Genauigkeit der Reaktion zwischen Jod und Stärkelösung, die aber für die maßanalytischen Versuche kaum in Betracht kommt. Für mich handelte es sich besonders darum, festzustellen, ob die verschiedenen Arten der Stärkelösung innerhalb der Versuchsfehler gleichwertig sind, und ob die Menge der Stärkelösung irgendwelchen Einfluß auf die Genauigkeit der Ergebnisse hat. Es war sehr wohl denkbar, daß eine größere Stärkemenge einen Überschuß von Thiosulfat beanspruche, um alles Jod abzugeben. Bei Versuchen, wo stets dieselben Mengen Bichromat, Jodkalium und Salzsäure verwendet wurden, sind verbraucht worden:

1. Bei Anwendung von raffinierter Stärke:
25.32 25.33 25.36 ccm Thiosulfat, Mittel: 25.34 ccm;
2. Bei Verwendung von Jodzinkstärke MERCK:
25.37 25.35 25.36 ccm Thiosulfat, Mittel: 25.36 ccm;
3. Bei Verwendung löslicher Stärke nach ZULKOWSKY VON SCHUCHART:
25.38 25.36 25.34 ccm Thiosulfat, Mittel: 25.36 ccm;
4. Bei Verwendung löslicher Ozonstärke:
25.36 25.34 25.33 ccm Thiosulfat, Mittel: 25.34 ccm;

¹ Chem. Ztg., 18, 157, vergl. auch LONNES, Zeitschr. anal. Chem. (1896) 33, 409.

Es läßt sich also mit Sicherheit kein Unterschied in der Brauchbarkeit der verschiedenen Lösungen feststellen. Bei allen diesen Versuchen wurden je 2 ccm Stärkelösung verwendet, und zwar die raffinierte und die lösliche Stärke in 2% iger Lösung; der Gehalt der ZULKOWSKY'schen Lösung ist nicht genau anzugeben, die Jodzinkstärkelösung ist bekanntlich 0.4% ig.

Um festzustellen, ob die Menge der Stärkelösung einen Einfluß ausübt, habe ich noch in gleicher Weise einige Proben unter Zusatz von je 25 ccm 2% iger raffinierter Stärkelösung titriert und dabei verbraucht:

25.35 und 25.35 ccm Thiosulfat,

während nach obiger Reihe 1. 25.34 ccm verbraucht wurden.

Einfluß der Zeit auf die Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Oxydationsmitteln.

Für die Beurteilung der Ergebnisse ist es noch wichtig, den Einfluß der Zeit zu kennen. Es blieb festzustellen, ob die Reaktion zwischen der Chromsäure z. B. und dem Jodwasserstoff sich momentan vollzieht oder ob das Gemisch längere Zeit stehen muß. In letzterem Falle blieb festzustellen, ob Jodwasserstoff durch Einwirkung des Luftsauerstoffes oxydiert werden würde. Ich mischte je 25 ccm $\frac{1}{20}$ Bichromatlösung, 20 ccm $\frac{2}{10}$ Jodkaliumlösung und 20 ccm Salzsäure 1 : 4. Wurde die Mischung sofort titriert, so wurden verbraucht:

25.34 25.38 25.38 ccm Thiosulfat, Mittel: 25.37 ccm;

und bei einer zweiten Versuchsreihe:

25.36 25.37 25.36 ccm Thiosulfat, Mittel: 25.36 ccm;

nach $\frac{1}{4}$ stündigem Stehen wurden verbraucht:

25.39 25.39 25.36 ccm Thiosulfat, Mittel: 25.38 ccm;

nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen:

25.38 25.37 25.34 ccm Thiosulfat, Mittel: 25.36 ccm.

Es macht sich also hier kein Einfluß bemerkbar.

Nach 2 stündigem Stehen wurde aber gefunden:

25.37 25.29 25.22 ccm Thiosulfat, Mittel: 25.29 ccm;

mithin wurde weniger Jod gefunden, was sich in einfacher Weise dadurch erklärt, daß sich Jod verflüchtigt, trotzdem die Flaschen mit Glasstopfen verschlossen waren. Durch weitere Versuche wurde denn auch festgestellt, daß aus Flaschen mit Jodlösung thatsächlich Jod entweicht, wenn die Stopfen nicht trocken in den Hals eingesetzt werden. Waren die Stopfen trocken eingesetzt, so wurden nach $2\frac{1}{2}$ stündigem Stehen verbraucht:

25.38 25.37 25.44 ccm Thiosulfat, Mittel: 25.40 ccm.

Es scheint ein längeres Stehen der Proben vor dem Titrieren also nicht ratsam, wenngleich der Einfluss nicht sehr beträchtlich ist, solange, wie es hier geschah, im zerstreuten Lichte eines trüben Tages gearbeitet wurde. Unmittelbares Sonnenlicht muß unter allen Umständen vermieden werden.

Einfluss des Luftgehaltes.

Es war noch weiterhin zu prüfen, inwieweit der Luftgehalt des Wassers oder der Lösungen auf die saure Jodkaliumlösung einwirkt. Es wurden deshalb 3 Flaschen beschickt mit je 25 ccm Wasser, 20 ccm $\frac{2}{10}$ Jodkaliumlösung und 20 ccm Salzsäure 1:4. Dann wurden nach 2—3 Minuten 2—3 ccm Stärkelösung hinzugefügt und tüchtig, aber kurz umgeschüttelt. Alles blieb farblos. Nach weiteren 2—3 Minuten trat eine ganz leichte Bläuung auf. Ein Zusatz von je 0.1 ccm $\frac{1}{200}$ Thiosulfatlösung beseitigte die Färbung, die nach Verlauf von 25 Minuten wieder erschien. Da 0.1 ccm $\frac{1}{200}$ Thiosulfatlösung 0.01 ccm $\frac{1}{20}$ Thiosulfatlösung entsprechen, kommt bei den gewählten Verhältnissen der Luftgehalt der Flüssigkeiten nicht in Betracht. Bei sehr verdünnten Lösungen ist Vorsicht geboten, und man wird diese zweckmäßiger durch Verdünnen aus konzentrierten Lösungen darstellen. Nebenbei lassen diese Versuche erkennen, daß beim Arbeiten mit sehr verdünnten Thiosulfatlösungen überhaupt der Luftgehalt nicht vernachlässigt werden kann.

Wenn nun auch bei den oben beschriebenen Versuchen der Einfluss der Luft nicht in Betracht kommt, so könnte er doch bei der Titerstellung mit Kaliumbichromat auftreten. Denn wie aus den Versuchen von OSTWALD¹ hervorgeht, hat die Chromsäure einen außerordentlich beschleunigenden Einfluss auf die Reaktion zwischen Bromsäure und Jodwasserstoff. Es ist deshalb von vornherein nicht ausgeschlossen, daß sie einen beschleunigenden Einfluss auch auf die Reaktion zwischen dem im Wasser gelösten Sauerstoff und dem Jodwasserstoff ausübt. Hierdurch würden aber die Mengen des ausgeschiedenen Jods ganz erheblich vermehrt werden können, denn in den vorhandenen 100 ccm Flüssigkeit sind bei 15° und vollständiger Sättigung mit Luft 1.3 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. Sauerstoff zur Verfügung, also 5% des überhaupt in Reaktion tretenden. Es ist ohne weiteres klar, daß dieser Sauerstoff nicht sämtlich in Reaktion tritt. Ich komme später auf diesen Punkt zurück und erwähne hier nur, daß

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* (1888) 2, 137.

thatsächlich ein beschleunigender Einfluß durch das Kaliumbichromat auf die Reaktion Luft-Jodwasserstoff merkbar wird.

Dafs ich trotzdem das Kaliumbichromat als Vergleichssubstanz benutzte, beruht auf der erst nachträglichen Erkenntnis dieser Beschleunigung. Praktisch ist die Brauchbarkeit des stets gleichmäfsig in Anwendung gekommenen Bichromats als Vergleichssubstanz durch die nachstehenden Versuchsreihen genügend erwiesen.

Von vornherein möchte ich aber betonen, dafs die Abweichungen, wie sie im folgenden für viele Substanzen gefunden sind, Abweichungen vom Werte der Vergleichssubstanz, nicht vom Normalwerte, vorstellen, also einer Korrektur bedürfen, die dem Unterschied dieser beiden Werte entspricht.

Versuchsanordnung.

Bezüglich der Ausführung der jodometrischen Bestimmungen möchte ich noch die Notwendigkeit betonen, unter allen Umständen, wenn freies Jod titriert wird, in Flaschen zu arbeiten. Es mag dies vielleicht übertrieben erscheinen. Die Münchener Anleitung läfst die Titerstellung mit Kaliumbichromat im Becherglase vornehmen und schreibt sogar beim Einbringen der Chromatlösung tüchtiges Umschütteln vor. Ich gebe folgende Zahlen:

Chromat, in Flaschen titriert, verbrauchte:

25.66 25.67 25.68, Mittel: 25.67 ccm Thiosulfat,

wobei der Fehler der einzelnen Bestimmung 0.01 ccm ist; dieselbe Lösung mit demselben Thiosulfat im Becherglase titriert, wobei nicht einmal umgeschüttelt wurde, verbrauchte:

25.59 25.45 25.53, Mittel: 25.52 ccm Thiosulfat.

Bei dieser Bestimmungsreihe ist der Fehler der einzelnen Bestimmung 0.07 ccm.

Nicht nur also geht bei der Bestimmung im Becherglase Jod verloren, die Zahlen unter einander weichen auch in durchaus unzulässiger Weise ab.

Das Verhältnis zwischen Jod und Jodkalium nach den beiden Verfahren ist, wie ausdrücklich bemerkt sei, ungefähr gleich. Die Münchener Anleitung arbeitet aber in gröfserer Verdünnung; es war deshalb möglich, dafs bei gröfserem Jodkaliumzusatz auch im Becherglase bessere Resultate gewonnen wurden. Ich setzte daher die doppelte Menge Jodkalium zu und verbrauchte bei Versuchen in der Flasche und im Becherglase gleiche Mengen. Es ist also dann der Dampfdruck des Jods genügend herabgesetzt.

Die Oxydationsmittel.

Kaliumbichromat.

Für die weiteren Versuche kam es darauf an, irgend eine Substanz auszuwählen, um damit den Titer der Thiosulfatlösung innerhalb bekannter Fehlergrenzen stets von neuem einstellen zu können. Ich habe, weil mit dem Salz seit Jahren vertraut, hierzu das Kaliumbichromat¹ gewählt und zunächst festgestellt, welche Gleichmäßigkeit mit verschiedenen Proben aus einem und demselben in größerer Menge dargestellten Präparat zu erzielen war. Ich habe nun an demselben Tage — 16. Februar — folgende Versuchsreihen ausgeführt:

1. Lösung am 21. Januar bereitet. 0.9829 g $K_2Cr_2O_7$ gelöst bei 15° zu 1000 ccm; davon titriert je 49.88 ccm; verbraucht:

19.95 19.96 19.93 19.96, Mittel: 19.95 ccm Thiosulfat;

$$f = 0.7 \text{ ‰}, F = 0.35 \text{ ‰}.$$

Hieraus berechnet:

$$Na_2S_2O_3 = 20.00 \text{ Liter.}$$

2. Lösung bereitet am 6. Februar, aufgefüllt am 14. Februar. 2.4573 g $K_2Cr_2O_7$ abgewogen; gelöst bei 17.5° zu 1000 ccm; titriert je 24.907 ccm; verbraucht:

24.95 24.92 24.98 24.91 24.93, Mittel: 24.94 ccm Thiosulfat;

$$f = 1 \text{ ‰}, F = 0.5 \text{ ‰}.$$

Hieraus:

$$Na_2S_2O_3 = 20.03 \text{ Liter.}$$

3. Lösung frisch bereitet; abgewogen 2.4573 g, bei 17.5° zu 1000 ccm gelöst; titriert je 24.907 ccm; verbraucht:

24.90 24.94 24.91 24.92 24.95, Mittel: 24.92 ccm Thiosulfat;

$$f = 0.8 \text{ ‰}, F = 0.4 \text{ ‰}.$$

Hieraus:

$$Na_2S_2O_3 = 20.01 \text{ Liter.}$$

4. Frisch bereitete Lösung, 2.4571 g, $K_2Cr_2O_7$ abgewogen und bei 17.5° zu 1000 ccm gelöst; titriert je 24.907 ccm; verbraucht:

24.96. 24.99 24.99 24.98 24.98, Mittel: 24.98 ccm Thiosulfat;

$$f = 0.5 \text{ ‰}, F = 0.1 \text{ ‰}.$$

Hieraus:

$$Na_2S_2O_3 = 20.06 \text{ Liter.}$$

5. Frisch bereitete Lösung, 2.4576 g $K_2Cr_2O_7$ abgewogen und bei 17.5° zu 1000 ccm gelöst; titriert je 24.907 ccm; verbraucht:

24.99 24.96. 24.97 24.98 24.99, Mittel: 24.98 ccm Thiosulfat;

$$f = 0.5 \text{ ‰}, F = 0.2 \text{ ‰}.$$

Hieraus

$$Na_2S_2O_3 = 20.06 \text{ Liter.}$$

¹ Dieses Salz ist zuerst von ZULKOWSKY, *Journ. pr. Chem.* **103**, 362, zur Titerstellung empfohlen. Vergl. S. 450.

6. Frisch bereitete Lösung, 2.4579 g $K_2Cr_2O_7$ abgewogen und bei 17.5° zu 1000 ccm gelöst; titriert je 24.907 ccm; verbraucht:

24.96 24.99 24.97, Mittel: 24.97 ccm Thiosulfat;

$$f = 0.6 \text{ ‰}, F = 0.4 \text{ ‰}.$$

Hieraus:

$$Na_2S_2O_3 = 20.05 \text{ Liter.}$$

Es ergibt sich also aus

1. 20.00 Liter	4. 20.06 Liter
2. 20.03 „	5. 20.06 „
3. 20.01 „	6. 20.05 „

im Mittel: 20.04 Liter

und als Fehler der einzelnen Reihen:

$$f = 1.3 \text{ ‰}, F = 0.6 \text{ ‰}.$$

Die erzielte Genauigkeit beträgt also für die einzelne Versuchsreihe nur 1.3 ‰, ist also ganz merklich geringer geworden durch den Einfluß der Substanz. Diese Versuchsreihe läßt unmittelbar die Genauigkeit beurteilen, die einschliesslich aller Fehlermöglichkeiten, insbesondere auch der der Substanz, erreichbar ist.

Ich will hier erwähnen, daß das verwendete Kaliumbichromat dreimal umkrystallisiert, bei 100° getrocknet, dann gepulvert, nochmals getrocknet und in eine zuvor erwärmte Glasflasche eingefüllt worden war. Es wird wohl kaum möglich sein, eine wesentlich höhere Genauigkeit zu erreichen. — Weshalb das Salz nicht bei höherer Temperatur als 100° getrocknet wurde, werde ich später besprechen.

Ich lasse nun die Vergleichung verschiedener Bichromate folgen. Bei allen Versuchsreihen wurde derselbe Maßkolben verwendet und dieselbe Pipette. Die abgewogenen Substanzmengen und die Temperaturen unterschieden sich in kaum merklicher Weise.

1. Das oben besprochene Präparat; abgewogen 2.4577 g; bei 16° zu 1000 ccm gelöst; titriert je 24.907 ccm; verbraucht:

24.76. 24.74 24.75 24.78 24.78, Mittel: 24.76 ccm,

reduziert auf $\frac{1}{20}$ normal: 24.73 ccm, $F = 0.3 \text{ ‰}$.

2. Firma A., *pro analysi*; abgewogen 2.4571 g; bei 14.8° zu 1000 ccm gelöst; titriert je 24.907 ccm; verbraucht:

24.76 24.71 24.73 24.77 24.74, Mittel: 24.74 ccm,

reduziert auf $\frac{1}{20}$ normal: 24.71 ccm, $F = 0.4 \text{ ‰}$.

3. Firma A., Pharm. Germ.; abgewogen 2.4586 g; bei 14.5° zu 1000 ccm gelöst; titriert je 24.907 ccm; verbraucht:

24.75 24.73 24.74 24.74 24.74, Mittel: 24.74 ccm,

reduziert auf $\frac{1}{20}$ normal: 24.72 ccm, $F = 0.0 \text{ ‰}$.

4. Firma A, „*fusum*“; abgewogen 2.4585 g; bei 13° zu 1000 ccm gelöst; titriert je 24.907 ccm; verbraucht:

24.63 24.64 24.64 24.66, Mittel: 24.64 ccm,
reduziert: 24.62 ccm, $F = 0.2 \text{ ‰}$.

An einem anderen Tage mit einem anderen Thiosulfat wurden folgende Reihen ausgeführt:

1. Das zur ersten Versuchsreihe benutzte Bichromat; abgewogen 2.4577 g; bei 16° zu 1000 ccm gelöst; titriert je 24.907 ccm; verbraucht:

24.84. 24.87 24.85 24.84 24.82, Mittel: 24.84 ccm,
reduziert: 24.81 ccm, $F = 0.1 \text{ ‰}$.

2. Produkt von Herrn Dr. PAUL; abgewogen 2.4574 g; bei 16.8° zu 1000 ccm gelöst; titriert je 24.907 ccm; verbraucht:

24.83 24.83 24.85 24.84 24.84, Mittel: 24.84 ccm,
reduziert: 24.81 ccm, $F = 0.0 \text{ ‰}$.

3. Präparat der Firma A.,¹ „*fusum*“; abgewogen 2.4575 g; bei 15.9° zu 1000 ccm gelöst; titriert je 24.907 ccm; verbraucht:

24.79 24.72 24.75 24.77 24.75, Mittel: 24.76 ccm,
reduziert: 24.74 ccm, $F = 0.5 \text{ ‰}$.

4. Dasselbe Präparat, von mir umkrystallisiert; abgewogen 2.4573 g; bei 16° zu 1000 ccm gelöst; titriert je 24.907 ccm; verbraucht:

24.81 24.85 24.85 24.85 24.82, Mittel: 24.84 ccm,
reduziert: 24.81 ccm, $F = 0.4 \text{ ‰}$.

Schließlich verglich ich noch mein mehrfach umkrystallisiertes Produkt mit dem eines Praktikanten und fand:

1. Abgewogen 2.4571 g; bei 15° gelöst; titriert je 24.907 ccm; verbraucht:

24.71 24.69 24.70 24.71 24.70, Mittel: 24.70 ccm; $F = 0.2 \text{ ‰}$.

2. Abgewogen 2.4577 g; bei 15° gelöst; titriert je 24.907 ccm; verbraucht:

24.71 24.73 24.76 24.71 24.76, Mittel: 24.73 ccm; $F = 0.5 \text{ ‰}$.

Die Resultate stellen sich noch besser als früher, der Fehler zwischen den einzelnen Präparaten derselben Reihe liegt unter 1 ‰ , wenn man vom geschmolzenen Präparat absieht.

Um zu erkennen, ob die Reinigung der käuflichen Sorten leicht vor sich geht, wurde folgendes versucht:

Nach KRAUCH, S. 157, enthalten die gewöhnlichen Sorten des käuflichen Bichromats oft erhebliche Mengen Schwefelsäure; sie sind nach ihm 98—99%ig und kommen mit einem garantierten CrO_3 -Gehalt von 68% in den Handel. Reines Bichromat enthält 67.995% CrO_3 ;² ein garantierter Gehalt von 68% Chromsäure in einem Präparat, das nur 98—99% Bichromat enthält, kann aber offenbar nur bei garantiert reinen Reagentien vorkommen. Nach

¹ Das Präparat löste sich nicht klar im Wasser.

² K=39.14; Cr=52.15; O=16.

meinen Erfahrungen ist auch das „käuflche“ Bichromat viel besser als sein Ruf. Ein von unserem ständigen Lieferanten bezogenes Präparat, das nebenbei bemerkt etwa nur die Hälfte des reinen Präparates kostet, zeigte nur einen Unterschied von 2‰ . Es verbrauchten nämlich 25 ccm $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — Ph. G. MERCK — in $\frac{1}{20}$ -norm. Lösung:

25.25 25.24 25.26, Mittel: 25.25 ccm Thiosulfatlösung,

und das käuflche in ganz gleich bereiteter Lösung:

25.22 25.21 25.21, Mittel: 25.21 ccm Thiosulfatlösung.

Ich habe dann von einer anderen Firma, bei der ich mit großer Wahrscheinlichkeit das schlechteste Handelspräparat erwarten konnte,¹ solches bezogen, und die Prüfung ergab:

25.12 25.13 25.11, Mittel: 25.12 ccm statt 25.29 für möglichst reines Salz, also einen Unterschied von nur 7‰ .

Dafs übrigens selbst die unreinsten Handelspräparate ohne alle Mühe durch einmaliges Umkrystallisieren in völlig brauchbaren Zustand übergeführt werden können, zeigt folgender Versuch:

150 g reines Bichromat wurden mit 8 g Kaliumsulfat gemischt, so dafs ein Bichromat mit 5‰ Kaliumsulfat vorlag. Nach einmaligem Umkrystallisieren brauchte das Salz:

25.29 25.30 25.28, Mittel 25.29 ccm,

während eine gleichzeitig untersuchte, in ganz gleicher Weise hergestellte reine Bichromatlösung genau den gleichen Wert ergab.

Kaliumchromat.

Dieses Salz ist von CRISMER² als Titersubstanz vorgeschlagen. Die hiergegen gemachten Einwendungen von ZULKOWSKY, dafs nämlich die Reaktion zu langsam verlaufe, sind bereits von MEINEKE³ zurückgewiesen. Es ist nur nötig, Jodkalium und Säure in genügendem Überschusse zuzusetzen. Das Kaliummonochromat hat vor dem Bichromat den Vorzug eines höheren Äquivalentgewichtes und den, sehr leicht löslich zu sein. Ein Bedürfnis, ein noch größeres Äquivalentgewicht zu verwenden, liegt aber nicht vor, und die Löslichkeitsverhältnisse des Bichromats verursachen zwar eine

¹ Diese Erwartung erwies sich als richtig, das Präparat enthielt eine Anzahl Falsnägeln beigemischt.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1884) 17, 642.

³ *Lieb. Ann.* (1890) 261, 346.

kleine Unbequemlichkeit bei Herstellung der Lösungen; aber gerade in ihnen liegen die Vorzüge des Bichromats begründet. Denn während dieses Salz durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser sich ohne bedeutenden Verlust einer für den Gebrauch sicher stellenden Reinigung unterziehen läßt, ist das Monochromat kaum in dieser Weise umkrystallisierbar. Abgesehen davon, daß eine sehr wesentliche Verunreinigung, das Kaliumsulfat, durch Umkrystallisieren überhaupt nicht entfernt werden kann, weil es mit dem Chromate ein isomorphes Gemisch bildet, lösen bei Siedetemperatur sich 81.8 Teile, bei 10° 62.1 Teile; es fallen also aus der vollständig gesättigten Lösung noch nicht 25% beim Abkühlen wieder aus.

Ich habe zunächst folgende Chromate untersucht (sie wurden sämtlich mit der gleichen Thiosulfatlösung gemessen, von der $\frac{1}{20}$ Kaliumbichromat 24.91 ccm verbrauchte):

1. Firma A., „pro analysi“:

24.78 24.83 24.80, Mittel: 24.80 ccm, und

24.80 24.78 24.81, Mittel: 24.80 ccm.

2. Firma A., „pro analysi“, gepulvert und bei 100° getrocknet; die Gewichtsabnahme betrug bei rund 18 g nur 5 mg:

24.81 24.85 24.80, Mittel: 24.82 ccm.

3. Salz von Firma B.:

24.69 24.67 24.66, Mittel: 24.67 ccm.

4. Salz von Firma B., aus wässriger Lösung durch das gleiche Volumen Alkohol gefällt:

24.80 24.81 24.80, Mittel: 24.80 ccm.

Was zeigen also die gesamten Präparate mit Ausnahme des käuflichen Präparates der Firma B.? Innerhalb der Grenze von $1\frac{0}{100}$ Übereinstimmung. Gegenüber dem Kaliumbichromat besaßen sie aber nur einen Wirkungswert von 99.56%.

Kaliumbijodat.

Das Kaliumbijodat ist zuerst von THAN in seiner Abhandlung über die Darstellung der volumetrischen Normallösungen empfohlen worden.¹ Nach ihm soll das Kaliumbijodat als Urmaß zur Prüfung des Kaliumbichromats, Jods, unterschwefligsauren Natriums und Kaliumpermanganats dienen. Er stellte fest, daß die Lösung sich jahrelang unverändert hielt, und stellte es nach MILLON's Verfahren dar. Nach zweimaligem Umkrystallisieren sei es rein und frei von KCl, bei dessen Anwesenheit es sich gelb färbt. Ich möchte

¹ Math. u. naturwissensch. Ber. aus Ungarn (1877) 7, 295.

hierzu bemerken, daß nach MILLON's Verfahren überhaupt kein KCl dem Salze beigemischt sein kann. THAN hat bereits untersucht, ob die ausgeschiedene Jodmenge beeinflusst wird durch die Verdünnung und durch die Menge der Salzsäure. Er findet, daß etwas weniger Jod ausgeschieden wird, wenn nicht viel Salzsäure vorhanden ist und stärker verdünnt wird. Konstant wird die Jodmenge bei überschüssiger Salzsäure. Dagegen soll bei Gegenwart von Schwefelsäure die Verdünnung ohne Einfluß sein. Der Unterschied in dem Verhalten der beiden Säuren rührt aber lediglich daher, daß THAN bei Schwefelsäure von vornherein mit sehr viel größeren Säurekonzentrationen arbeitet als bei der Salzsäure. Beim Vergleiche des Kaliumbijdats mit reinstem Jod findet er 0.18% mehr Jod aus dem Kaliumbijdats als berechnet.

Neuerdings hat MEINEKE¹ eine ausführliche Arbeit über das Kaliumbijdats veröffentlicht und auch hier festgestellt, daß sowohl bei dem Vergleich mit reinem Jod als auch mit Kaliumbichromat sehr zufriedenstellende Werte erhalten werden. MEINEKE empfiehlt das Kaliumbijdats nicht nur zur Titerstellung des Thiosulfats, sondern auch zur alkalimetrischen Titerstellung, ferner indirekt zur Titerstellung des Permanganats und der Silberlösung.

Er hebt auch hervor, daß das von MERCK bezogene Präparat ausserordentlich rein und gleichmäÙig sei. In zwei im Januar 1891 und November 1893 bezogenen Präparaten fand er 100.010 und 100.003% Bijdats. Mit Bezug darauf sagt er: „Die GleichmäÙigkeit dieser analytischen Daten spricht für die behauptete, ausnehmend groÙe Reinheit des jederzeit käuflichen Präparates, welche den im Dienste des praktischen Lebens stehenden Chemiker der groÙe Sorgfalt erfordernden, eigenen Darstellung der Verbindung überhebt.“

Ich habe zunächst einige Handelspräparate untersucht und dabei sehr eigenartige Erfahrungen gemacht. Ein Präparat von Firma C. gebrauchte in $\frac{1}{20}$ Normallösung

26.15 26.17 26.17, Mittel: 26.16 ccm Thiosulfat,

während eine Kaliumbichromatlösung, die unter ganz gleichen Verhältnissen dargestellt war,

25.42 25.44, Mittel: 25.43 ccm Thiosulfat

gebrauchte.

¹ Chemiker-Ztg. (1896) 19, 2.

Ein später bezogenes Präparat gebrauchte:

26.22 26.21 26.22, Mittel: 26.22 ccm Thiosulfat,

während das gleichzeitig untersuchte Kaliumbichromat

25.37 25.38 25.39, Mittel: 25.38 ccm Thiosulfat

verbrauchte. Das Bijodat hatte also einen 3⁰/₀₀ zu hohen Wirkungswert. Berechnet man unter der Annahme, daß das Bichromat den richtigen Titer der Thiosulfatlösung angiebt, das Äquivalent des sogenannten Bijodats, so erhält man Zahlen, die ungefähr der Formel des Bijodats weniger $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser entsprechen. Ungefähr aber entsprechen auch die gefundenen Werte den Zahlen, die bei Verwendung von Trijodat erhalten werden müßten. Voraussichtlich besteht das Salz der Firma C. größtenteils aus Trijodat; sein Aussehen — größere, rundliche Krystalle — unterscheidet es auch schon auf den ersten Blick scharf von allen Bijodaten, die ich gesehen habe.

Bijodat von Firma A. — garantiert rein, *pro analysi* — und Salz der Firma D. gaben ebenfalls ganz falsche Werte, hier aber nach der entgegengesetzten Seite. Ich führe folgende Zahlen an:

Kaliumbichromat:

25.42 25.44, Mittel: 25.43 ccm Thiosulfat;

Bijodat der Firma A.:

24.80 24.80 24.80, Mittel: 24.80 ccm Thiosulfat.

Ferner neu bezogenes Präparat der Firma A.:

24.90 24.96 24.96, Mittel: 24.94 ccm Thiosulfat;

während Kaliumbichromat beanspruchte:

25.52 25.47 25.51, Mittel: 25.50 ccm Thiosulfat.

Für beide Präparate ergibt die Rechnung ein Molekulargewicht von 395.5 und 398.5. Das entspricht etwa der Formel $\text{KHJ}_2\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Das Bijodat der Firma D. ergab bei verschiedenen Sendungen ungefähr gleiche Werte; es wurden beispielsweise gefunden:

25.22 25.24, Mittel: 25.23;

während Bichromat gebrauchte:

25.55 25.58 25.57, Mittel: 25.57.

Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht zu 395, also etwa 1.25⁰/₀ zu hoch. Eine andere Versuchsreihe mit anderem Salze ergab den gleichen Wert.

Unter diesen Umständen schien es gerechtfertigt, festzustellen,

ob das Kaliumbijodat etwa unter besonderen Bedingungen mit einem halben Mol. Wasser krystallisieren könne. Die Versuche sind aber fruchtlos geblieben; wie man sie auch abändert, man erhält stets wasserfreies Salz. Es liegt also bei dem Präparat lediglich eine Verunreinigung durch Kaliumjodat vor.

Da es mir durch einmaliges Umkrystallisieren zwar gelang, ein etwas besseres, aber doch bei weitem nicht reines Präparat herzustellen, und da das Umkrystallisieren des Kaliumbijodats recht verlustreich ist, habe ich, um reines Salz zu erhalten, folgende Wege eingeschlagen: einmal habe ich das Salz aus Kaliumjodat und Jodsäure bereitet, und zwar zu zwei Präparaten beide Male MERCK'sche Jodsäure, das eine Mal Jodat von KAHLBAUM, das andere Mal solches von MERCK verwendet. Jodsäure war beide Male in geringem Überschufs. Die so erhaltenen Präparate gebrauchten in $\frac{1}{20}$ Lösung:

Salz 1:

24.82 24.86 24.84, Mittel: 24.84 ccm Thiosulfat;

und bei einer neu bereiteten Lösung:

24.84 24.85, Mittel: 24.84 ccm Thiosulfat.

Salz 2 gebrauchte:

24.83 24.83, Mittel: 24.83 ccm Thiosulfat;

und bei einem neuen Versuche:

24.84 24.85 24.83, Mittel: 24.84 ccm Thiosulfat.

$\frac{1}{20}$ Bichromatlösung gebrauchte:

24.90 24.90 24.93, Mittel: 24.91 ccm Thiosulfat.

Das Bijodat hat also immerhin noch einen um beinahe $3\frac{0}{100}$ zu geringen Wirkungswert gegenüber dem Kaliumbichromat.

Um aus unbrauchbaren käuflichen Präparaten mit möglichst geringen Verlusten ein reines Salz darzustellen, habe ich auch folgendes Verfahren versucht: 126 g käufliches Salz wurden fein gepulvert, mit 100 g Wasser zwei Stunden lang geschüttelt, dann mehrere Male rasch mit kaltem Wasser durch Übergießen ausgewaschen und dann das Salz noch einmal der gleichen Behandlung unterzogen. Es wurden so 95 g Bijodat erhalten, die in $\frac{1}{20}$ Lösung gebrauchten:

24.85 24.83 24.85, Mittel: 24.84 ccm Thiosulfat,

während die Kaliumbichromatlösung 24.91 ccm gebrauchte. Mithin auch hier ein Unterschied von fast 3 ‰.

Ich habe das Salz deshalb noch einmal aus heissem Wasser umkrystallisiert und dann verbraucht:

24.84 24.81 24.84, Mittel: 24.83 ccm Thiosulfat,

während $\frac{1}{20}$ Kaliumbichromatlösung 24.90 ccm verbrauchte. Mithin ein Wirkungswert von 99.68 ‰.

Das Salz hat sich also durch Umkrystallisieren nicht weiter geändert.

Einige Worte über das Verhalten des Bijodats in der Wärme möchten noch am Platze sein, da MEINEKE a. a. O. das Trocknen des Bijodats bei 100—120° empfohlen hat und CLASSEN, Titriermethoden, S. 112, diese Empfehlung in weitere Kreise getragen hat. Ich habe Kaliumbijodat verschiedenster Herkunft bei 90° nur zu trocknen versucht, glaube aber nach meinen Erfahrungen davor warnen zu müssen, das Salz selbst dieser Temperatur anders als nur kurze Zeit auszusetzen. Denn es zersetzt sich bei dieser Temperatur nicht unbeträchtlich, wenn auch in durchaus ungleicher Weise. Ein Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum genügt jedenfalls vollkommen, sodafs ein darauf folgendes Erhitzen von 1—2 Stunden keinen weiteren Gewichtsverlust ergibt.

Die vorstehenden Ergebnisse zeigen, dafs man sich auf käufliches Bijodat durchaus nicht verlassen darf, dafs aber seine Darstellung aus Jodsäure und Jodat nicht besondere Sorgfalt erfordert. Bei der grofsen Löslichkeit der Jodsäure und der ziemlich geringen des Bijodats genügt ein einmaliges Umkrystallisieren, um reines Salz zu erhalten. Bedingung ist ein nicht zu grofses Überschufs von Jodsäure; Kaliumjodat darf nicht überschüssig sein.

Jodate.

Die Jodate — in Betracht kommen einzig und allein Kaliumjodat und Natriumjodat — sind meines Wissens nicht direkt als Titersubstanz vorgeschlagen worden. Nur findet sich bemerkt gegenüber der Empfehlung des Kaliumbijodats, dafs es besser sei, das Kaliumjodat statt des erst daraus darzustellenden Bijodats anzuwenden.

Das Natriumjodat krystallisiert nach RAMMELSBERG mit 1 Mol. Wasser, das bei 150° entweichen soll. Da es nach MILLON bei einer Temperatur der Lösung von über 70° wasserfrei ausfällt, mufs

es schon bei dieser Temperatur sein Wasser verlieren. In der That wird es bei 90° langsam wasserfrei, und zwar verloren 5.5928 g KAHLBAUM'sches Präparat 0.4654 g Wasser, mithin 8.32%, während nach der Formel sich berechnen 8.34%. Bei weiterem Erhitzen verliert das Salz anscheinend auch Sauerstoff.

Kaliumjodate verschiedener Herkunft erlitten bei 90° keinen nennenswerten Verlust. Es soll bekanntlich wasserfrei krystallisieren.

Verschiedene Versuchsreihen ergaben:

Kaliumbichromat verbrauchte:

25.48 25.48 25.47, Mittel: 25.48 ccm Thiosulfatlösung;

Kaliumjodat der Firma B.:

25.34 25.33 25.34, Mittel: 25.34 ccm Thiosulfatlösung;

Kaliumjodat der Firma D.:

25.35 25.41 25.39, Mittel: 25.38 ccm Thiosulfatlösung;

Es ergibt sich also ein Wirkungswert von 99.45 bzw. 99.61% gegenüber dem Kaliumbichromat.

Vom Natriumjodat war eine schwächere Lösung verwendet worden, da irrtümlich das Äquivalent auf wasserfreies Salz berechnet war; es wurden verbraucht:

23.28 23.28 23.27, Mittel: 23.28 ccm Thiosulfat.

Rechnet man diese Zahl auf $\frac{1}{20}$ Lösung um, so erhält man:

25.40 ccm Thiosulfat,

was einem Wirkungswerte von 99.68% entspricht.

Eine nach längerer Zeit ausgeführte Versuchsreihe gab für Kaliumbichromat:

24.91 ccm Thiosulfat;

Kaliumjodat der Firma D. bei einer schwächeren Lösung:

22.97 22.97 22.97, Mittel: 22.97 ccm Thiosulfat;

auf $\frac{1}{20}$ Lösung reduziert: 24.84 ccm Thiosulfat;

also einen Wirkungswert von 99.72%.

Natriumjodat der Firma D. gab bei zwei verschiedenen Lösungen:

22.74 22.74, Mittel: 22.74 ccm; und

22.77 22.73 22.76, Mittel: 22.75 ccm;

Gesamtmittel: 22.75 ccm Thiosulfat;

auf $\frac{1}{20}$ Lösung reduziert: 24.82 ccm Thiosulfat;

also einen Wirkungswert von 99.65% gegenüber Bichromat.

Bei dem Versuche, die Jodate durch Umkrystallisieren zu reinigen, wurde kein Ergebnis erhalten. Umkrystallisiertes Kaliumjodat der Firma A. *pro analysi* gebrauchte:

25.85 25.82 25.86, Mittel: 25.84 ccm;

und umkrystallisiertes Präparat der Firma D:

25.83 25.83 25.83, Mittel: 25.83 ccm Thiosulfat.

Beide Präparate stimmen also unter sich überein; dagegen verbrauchte gleichzeitig titriertes Kaliumbichromat der Firma A. *pro analysi*:

25.92 25.94 25.94, Mittel: 25.93 ccm;

und Kaliumbichromat der Firma A. Ph. Germ.:

25.96 25.97 25.96, Mittel: 25.96 ccm Thiosulfat;

also beträgt der Wirkungswert der Jodate nur 99.56% von dem des Bichromats.

Bromate.

Ich will auch Kaliumbromat und Natriumbromat hier zusammen behandeln.

Das Kaliumbromat ist nicht eigentlich als Tittersubstanz für die Jodometrie vorgeschlagen worden; wohl aber giebt es in dem ursprünglichen KOPPESCHAR'schen Verfahren¹ und in der Abänderung von SEUBERT² die Grundlage für die Bestimmung des Phenols. Dafs man reines Kaliumbromat leicht darstellen kann, ist durch die Untersuchung von STAS nachgewiesen. Sein Verfahren, nachzuweisen, ob das Bromat frei von Bromid ist, scheint aber anfechtbar.³

Natriumbromat hat KRATSCHMER als Urtittersubstanz vorgeschlagen.⁴ Das bromsaure Kalium hat vor dem Natriumsalz den Vorzug besserer Löslichkeitsverhältnisse; es ist in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser leicht löslich, läfst sich deshalb leicht umkrystallisieren und in kleinen Krystallen gewinnen. Das Natriumsalz hat in heifsem und kaltem Wasser wenig verschiedene Löslichkeit, kann deshalb nur durch Eindampfen und in derben Krystallen erhalten werden. In kleinen Krystallen läfst es sich leicht durch Fällen mit Alkohol gewinnen.

¹ *Zeitschr. anal. Chem.* (1876) **15**, 233.

² Ebendasselbst (1885) **24**, 546.

³ WAGNER, „Mafsanalytische Studien“ (Habilitationsschrift, Leipzig 1898).

⁴ *Arch. Pharm.* (1881) **18**, 321.

Bei der Untersuchung stellt sich eine eigentümliche Schwierigkeit heraus; versetzt man die Lösung selbst eines anscheinend reinen, von Kaliumbromid freien Bromats in üblicher Weise mit Salzsäure, so bekommt man sofort eine Gelbfärbung, der Geruch nach Brom tritt auf, und beim Titrieren werden durchaus schwankende und zu niedrige Werte erhalten. Vermeiden läßt sich der hierdurch entstehende Fehler, wenn man die Lösung erst mit Jodkalium versetzt und dann ansäuert. Ein Präparat, das zuerst folgende Zahlen ergab:

24.64 24.70 24.72,

gab, als zuerst Jodkalium zugesetzt wurde:

24.79 24.83 24.80.

Ich habe folgende Verbindungen untersucht; es gebrauchte hierbei $\frac{1}{20}$ -norm. Kaliumbichromatlösung:

24.95 ccm Thiosulfat.

Kaliumbromat *purissimum*, Firma B. auf besondere Bestellung frei von Bromkalium geliefert:

24.79 24.83 24.80, Mittel: 24.81 ccm, Wirkungswert: 99.47 %.

Kaliumbromat, Firma B., Pharm. Germ. 3:

23.85 23.81 23.83, Mittel: 23.83 ccm, Wirkungswert: 95.52 %.

Dasselbe Salz, einmal umkrystallisiert:

24.41 24.42 24.41, Mittel: 24.41 ccm, Wirkungswert: 97.83 %.

Präparat von Firma A., ohne Bezeichnung:

24.59 24.58 24.58, Mittel: 24.58 ccm, Wirkungswert: 98.51 %.

Die Handelspräparate lassen hiernach ziemlich viel zu wünschen übrig. Es ist aber mit geringer Mühe möglich, sich ein reines Präparat zu verschaffen, indem man umkrystallisiert, bis der Titer sich nicht mehr ändert.

Von Natriumbromaten habe ich bei gleichem Titer der Thiosulfatlösung untersucht:

Firma A., *pro analysi*:

24.87 24.87 24.87, Mittel: 24.87 ccm, Wirkungswert: 99.68 %.

Firma A., *purissimum*:

24.89 24.89 24.87, Mittel: 24.88 ccm, Wirkungswert: 99.72 %.

Firma D.:

24.52 24.50, Mittel: 24.51 ccm, Wirkungswert: 98.24 %.

Präparat von Firma B., aus wässriger Lösung durch Alkohol gefällt:

24.78 24.79 24.79, Mittel: 24.79 ccm, Wirkungswert: 99.36 ‰.

Ein zweites Präparat in gleicher Bereitung:

24.70 24.70 24.70, Mittel: 24.70 ccm, Wirkungswert: 99.00 ‰.

Diese Ergebnisse sind, wie man sieht, wenig empfehlend für das Salz.

Zusammenfassung.

Betrachtet man die Ergebnisse bei den einzelnen Oxydationsmitteln im Vergleich mit dem Kaliumbichromat, so stellt sich der eigentümliche Umstand heraus, daß alle anderen einen kleineren Wirkungswert zeigen, als das Kaliumbichromat, und das trotz wiederholten Umkrystallisierens der reinsten Produkte eine Änderung nicht mehr zu erzielen ist. Man muß deshalb entweder annehmen, daß alle die verschiedenen Salze hartnäckig fremde Bestandteile festhalten, die ihren Wirkungswert um rund 3 ‰ herabdrücken, oder aber man muß annehmen, daß irgend ein Umstand die mit Kaliumbichromat erhaltenen Werte zu hoch ausfallen läßt. Eine Verunreinigung dieses Salzes kann wohl nicht vorliegen, da die einzig in Betracht kommende freie Chromsäure beim wiederholten Umkrystallisieren verschwinden müßte, und von einem Salze, das relativ mehr Chromsäure enthält als das Bichromat, kann als Verunreinigung auch nicht die Rede sein. Zwar existiert ein Trichromat $K_2Cr_3O_{10}$, ja sogar ein Tetrachromat $K_2Cr_4O_{13}$, aber beide Salze werden beim Umkrystallisieren zersetzt. Wohl aber muß ein anderer Umstand eingehender Überlegung unterzogen werden. Die Lösungen der Chromsäure, also auch die angesäuerte Lösung des Bichromats, wirkt nach OSTWALD¹ außerordentlich katalytisch beschleunigend auf die Reaktion zwischen Bromsäure und Jodwasserstoff. Man darf also annehmen, daß diese Beschleunigung auch erfolgt für die Einwirkung von Sauerstoff, welcher in allen Flüssigkeiten gelöst ist, auf Jodwasserstoff. So könnte der höhere Wirkungswert des Kaliumbichromats erklärt werden. Auffällig erscheint aber zunächst, daß das Kaliumbichromat auch gegenüber dem Kaliummonochromat eine stärkere Oxydationswirkung besitzt, trotzdem hier doch dieselben Verhältnisse vorliegen sollten. Es kann aber vielleicht aus dem Kaliumbichromat zunächst die eigentliche Chromsäure abgeschieden werden, die erst nach einiger Zeit unter Wasserabspaltung in die

¹ Zeitschr. phys. Chem. (1888) 2, 137.

Dichromsäure übergeht. Dafs diese letztere in der Lösung der Chromsäure regelmäfsig vorhanden ist, hat OSTWALD¹ nachgewiesen. Ich habe zunächst versucht, Kaliumchromatlösungen von bekanntem Gehalte in üblicher Weise anzusäuern und erst nach 15 Stunden das Jodkalium zuzufügen. Statt des erwarteten höheren Wirkungswertes, der der Dichromsäure entspräche, erhielt ich aber einen beträchtlich geringeren Wert. Die Lösung an sich verbrauchte:

24.93 24.91 24.91, Mittel: 24.91 cem Thiosulfat,

nach dem Stehen mit Salzsäure aber nur:

24.80 24.81 24.81, Mittel: 24.81 cem Thiosulfat.

Diese Abnahme um etwa 4⁰/₁₀₀ findet ihre Erklärung in einfachster Art wohl durch die Annahme einer Einwirkung der Chromsäure auf die Salzsäure und eines Entweichens von Chlor.

Dieser Weg ist also nicht gangbar. Es wurde deshalb für den vermuteten langsamen Übergang der Chromsäure in Dichromsäure ein anderer Beweis versucht. Kaliummonochromat und zum Vergleiche eine gleich konzentrierte Lösung von Kaliumbichromat wurden mit Schwefelsäure angesäuert. Dann wurde die elektrische Leitfähigkeit bestimmt und das Gemisch nach 12 Stunden wieder untersucht. Hierbei ergab sich nicht die geringste Änderung.

Es erübrigte nun noch zu zeigen, dafs bei möglichstem Ausschlufs von Sauerstoff der Wirkungswert des Kaliumbichromats auf den der anderen Oxydationsmittel herabging.

Über die wahrscheinliche Ursache der höheren Wirkung des Kaliumbichromats.

Zu dem Ende wurde die Bichromatlösung mit Wasser und Schwefelsäure — Salzsäure war hier wegen der Reaktion mit Chromsäure ausgeschlossen — in ein Kölbchen gebracht, wie es im OSTWALD'schen Laboratorium zur Zerstörung organischer Substanzen bei der gerichtlichen Analyse gebraucht wird, also einen Erlenmeyer mit bajonettartigem, seitlichem Ansatz. Durch diesen wurde durch Schwefelsäure und Watte getrocknete Kohlensäure eingeleitet; drei Kölbchen wurden hinter einander geschaltet. Nach einstündigem Durchleiten wurde die Jodkaliumlösung zugegeben, die ebenfalls durch einstündiges Durchleiten von Kohlensäure von Luft befreit worden war.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* (1888) 2, 78.

Es wurden folgende Thiosulfatmengen gebraucht:

21.26 21.30 21.31, Mittel: 21.29 ccm; $f=1.3\text{‰}$, $F=0.8\text{‰}$,

während bei gewöhnlicher Titration des Bichromats gebraucht wurden:

21.42 21.43 21.42, Mittel: 21.42 ccm; $f=0.7\text{‰}$, $F=0.02\text{‰}$.

Hiernach wurden in den lufthaltigen Lösungen mehr verbraucht im Mittel: 0.13 ccm, gleich 7‰ .

Bei den früheren Bestimmungen war der Wirkungswert des Thiosulfats um $3\text{--}4\text{‰}$ zu hoch gefunden worden, doch waren diese Versuche, soweit sie bis jetzt erwähnt sind, mit Salzsäure angestellt. Säuerte man mit Schwefelsäure an, so waren auch damals schon grössere Unterschiede gefunden worden, z. B.:

Mit Schwefelsäure angesäuert:

21.35 21.40 21.37, Mittel: 21.37 ccm; $f=1.1\text{‰}$, $F=0.8\text{‰}$.

Mit Salzsäure angesäuert:

21.16 21.22 21.16, Mittel: 21.18 ccm; $f=1.7\text{‰}$, $F=1\text{‰}$.

Eine Wiederholung dieses Versuches ergab jetzt:

Bichromat mit Salzsäure:

21.02 21.02 21.06, Mittel: 21.03 ccm;

Bichromat mit Schwefelsäure:

21.10 21.11 21.06, Mittel: 21.09 ccm;

Bichromat mit Schwefelsäure, luftfrei:

20.97 20.98 20.99, Mittel: 20.98 ccm,

also ein Unterschied von 2 bzw. 5‰ bei luftfreien und lufthaltigen Lösungen.

Ich habe schliesslich noch feststellen müssen, dass die Befreiung der Flüssigkeiten von Luft nicht etwa in anderer Weise eine Verminderung des Wirkungswertes herbeiführt. Dies geschah durch Vergleich einer Kaliumbijdatlösung in lufthaltigem und in luftfreiem Zustande. Gefunden wurde:

Luftfrei . 21.11 21.14 21.16, Mittel: 21.14 ccm.

Lufthaltig . 21.11 21.12 21.11, Mittel: 21.11 ccm.

Der Unterschied ist etwas beträchtlicher als die gewöhnliche Fehlergrenze, weil die lufthaltige Lösung etwas wärmer war.

In den Abhandlungen von MEINEKE und anderen, sowie in der Anleitung zur Mafsanalyse für das Münchener Laboratorium ist

vorgeschrieben, das Kaliumbichromat erst zum Schmelzen zu erhitzen oder doch auf die Schmelztemperatur zu bringen. Ich habe dies bei den von mir untersuchten Salzen unterlassen, weil bei dieser Forderung die Möglichkeit vorliegt, daß in Staubform beigemischte organische Substanzen reduzierend auf das Bichromat wirken. Eine sehr geringe Menge reduzierter Substanz, die sich im Gewichtsverlust kaum bemerkbar macht, kann aber schon eine erhebliche Minderung des Wirkungswertes verursachen. Denn das Verhältnis einer abgegebenen Sauerstoffmenge ist viel kleiner zum verfügbaren Sauerstoff als zum Gesamtgewicht der Substanz. Im Molekulargewicht 294.50 sind 4.8 g Sauerstoff verfügbar, wovon 1‰, nämlich 0.048 g Sauerstoff einen Gewichtsverlust von 0.048 auf 294.50, also von nur 0.16‰ ausmachen. Ein Gewichtsverlust von nur 0.48‰ kann also einen um 3‰ geringeren Wirkungswert hervorrufen. Unter diesen Umständen ist Vorsicht gewiß geboten. Die einzige Ursache, weshalb die Trocknung bei so hoher Temperatur notwendig wäre, könnten Wassereinschlüsse sein, die in groben Krystallen thatsächlich vorhanden sind. Daß solche aus fein verriebenem Salz bei 230° nicht weggehen, scheint schwer denkbar. Und bei dieser Temperatur habe ich das Salz ohne nennenswerten Gewichtsverlust getrocknet und ohne Änderung des Wirkungswertes. Es verlor bei 230° nach dreistündigem Erhitzen:

9.1697 10.7111 8.4232 g — Probe 2 nur im Exsiccator getrocknet — 2—3 mg, also 0.2—0.3‰, nachdem sie vorher bei 100° getrocknet waren. Bei einer anderen Versuchsreihe sanken die Gewichte beim Trocknen bei 230° für das bei 100° vorge-trocknete Salz von 27.2895 auf 27.2892 und von 37.5290 auf 37.5208 g.

Gegen ein notwendiges scharfes Trocknen spricht auch die Identität der Ergebnisse bei Kalium- und Ammoniumbichromat. Das letztere kann natürlich nicht auf hohe Temperaturen erhitzt werden.¹

Auch MEINEKE findet gleichen Wirkungswert zwischen geschmolzenem Kaliumbichromat und nur getrocknetem Ammoniumbichromat. Ich kann mich aber auf seine Angaben nicht stützen, weil ich seine andere Behauptung: Identität des Wirkungswertes der genannten Chromate und des Kaliumbichromats für falsch erklären

¹ Gefunden für Kaliumbichromat: 21.03 21.04 21.05, Mittel: 21.04.

Gefunden für Ammoniumbichromat: 21.04 21.02 21.02, Mittel: 21.03.

mufs. Ich habe daher zum Überflufs Kaliumbichromat geschmolzen, dann gepulvert und nochmals bei 100° getrocknet und folgendes gefunden.

Nur getrocknet; abgewogen 2.5030 g; gelöst zu 1000 ccm:

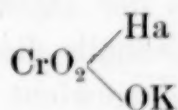
21.74 21.72 21.72, Mittel: 21.73 ccm Thiosulfat;

geschmolzen und getrocknet; abgewogen 2.5020 g; gelöst zu 1 Liter:

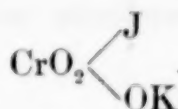
21.72 21.70 21.72, Mittel: 21.71 ccm Thiosulfat,

also ein Unterschied von 0.9‰, wovon 0.4‰ auf die grössere Substanzmenge kommen. Es bleibt also ein Unterschied von nur 0.5‰.

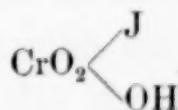
Es hat also das Kaliumbichromat thatsächlich einen um 3‰ zu hohen Wirkungswert, und wir können die Ursache in einer durch das katalytische Wirken des Salzes verursachten Oxydation von Jodwasserstoff durch die Luft sehen. Über den Mechanismus dieser Katalyse möchte ich eine Vermutung aussprechen, die allerdings noch der experimentellen Prüfung bedarf. Sie gründet sich auf die Existenz des PELIGOT'schen Salzes und der analogen Verbindungen mit Brom und Jod. Diese Verbindungen entstehen aus Kaliumbichromat und Halogenwasserstoff; sie sind nach der Formel:



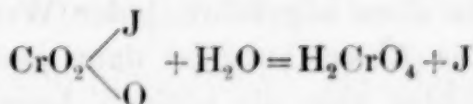
zusammengesetzt, wo Ha ein Halogen bedeutet. Es bildet sich das Salz also trotz der oxydierenden Wirkung der Chromsäure auf den Jodwasserstoff, z. B.:



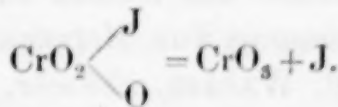
Man wird annehmen dürfen, dafs auch die diesen Salzen zu Grunde liegenden Säuren existenzfähig sind, also z. B.:



Es ist nun denkbar, dafs diese Säuren ebenso wie Jodwasserstoffsäure durch Chromsäure oxydiert werden. Der Wasserstoff wird zu Wasser oxydiert, das Anion wird entladen und zersetzt sich mit Wasser:



oder an sich zu Chromtrioxyd und Jod:



Die Katalyse hat also einen ähnlichen Mechanismus, wie ich ihn für die Oxydation der Salzsäure bei Gegenwart von Ferrosalz u. s. w. annehme.¹

Für die Annahme bestimmter Zwischenverbindungen sprechen noch folgende Thatsachen: einmal die Beobachtung OSTWALD's, daß bei der Reaktion Bromsäure-Jodwasserstoff die als Katalysator zugesetzte Chromsäure unverändert bleibt. Ferner beobachtet man bei der Titerstellung mit Kaliumbichromat zuweilen eine Erscheinung, für die ich die Bedingungen noch nicht festgestellt habe; sie ist indessen auch von anderer Seite beobachtet worden, wie ich durch mündliche Mitteilung des Herrn Prof. IHLE in Darmstadt weiß. Stellt man den Titer unter Verwendung von 20 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. Kaliumbichromat, 20 ccm $\frac{2}{10}$ -norm. Jodkalium und 10 ccm doppelt-

¹ Ich möchte hier anführen, daß erst nach dem Abschlusse dieser Arbeit mir die Arbeit von ZULKOWSKY (*Journ. pr. Chem.* [1868] **103**, 262 ff.) bekannt wurde, der gerade wegen der von ihm gefundenen Differenz in den mit Jod einerseits und Bichromat andererseits gestellten Thiosulfatlösungen annimmt, das Jod sei trotz aller Sorgfalt bei der Darstellung nach dem STAS'schen Verfahren nicht rein gewesen, und deshalb die Titerstellung mit Bichromat empfiehlt. ZULKOWSKY benutzt das Atomgewicht 52.48 für Chrom. Reduziert man dies auf 52.14 als den heute wahrscheinlichen Wert, so müssen die Quotienten:

gefundener	Wert noch reduziert werden.
berechneter	

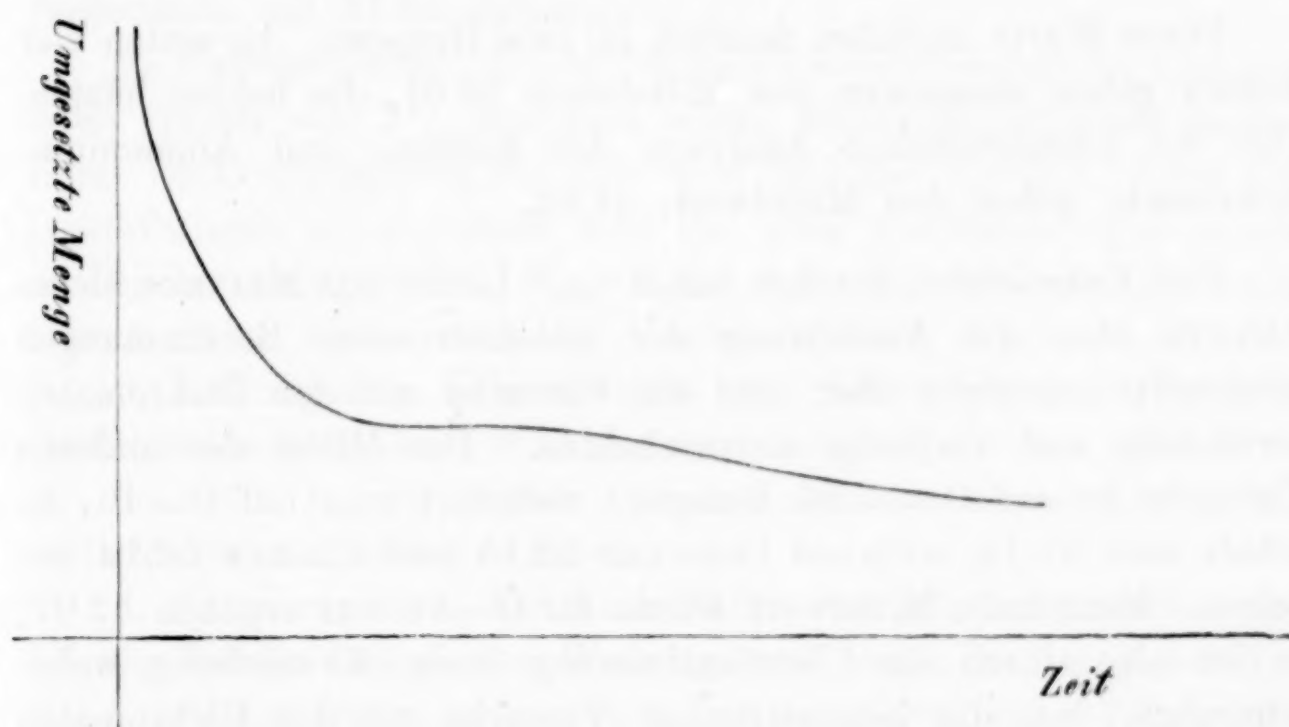
Aus den von ZULKOWSKY gefundenen und berechneten Werten berechnen sich folgende Quotienten:

1. 1001.5	7. 1008.7
2. 1004.3	8. 1007.4
3. 1003.9	9. 1006.0
4. 1000.7	10. 998.9
5. 1005.6	11. 993.9
6. 1012.7	

Mittel: 1003.1,

und zwar ist der Fehler der einzelnen Beobachtung 4.2 ‰, der Fehler des Mittelwertes 1.3 ‰. Diese Genauigkeit, namentlich der einzelnen Bestimmungen, ist recht gering. Mit Rücksicht auf das veränderte Atomgewicht des Chroms muß übrigens, wie oben angeführt, jeder Wert, also auch der Mittelwert reduziert werden. Die Abweichung ist dann geringer, als ich sie beobachtete; bei ZULKOWSKY fehlen aber die nötigen Angaben über Konzentration, Säure und Jodkaliummenge, so daß die Zahlen nicht näher vergleichbar sind. Immerhin dienen seine Ergebnisse den meinen zur Stütze und lassen die jodometrische Atomgewichtsbestimmung von MEINEKE (*Lieb. Ann.* [1891] **261**, 339) zweifelhaft erscheinen. (Vergl. WAGNER, *Zeitschr. phys. Chem.* [1899] **28**, 61.)

normaler Salz- oder Schwefelsäure, so sind 20 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. Thiosulfatlösung zu verbrauchen. Es kommt nun aber zuweilen vor, daß nach Zusatz von 15 ccm Thiosulfatlösung die Lösung kein freies Jod mehr enthält und erst nach einigen Minuten wieder Jod in ihr auftritt. Entfernt man dieses durch Thiosulfat, so erscheint bald von neuem Jod; die Bildung geht nun aber außerordentlich langsam vor sich, bis die den 20 ccm entsprechende Menge ausgeschieden ist. Im allgemeinen verläuft die Reaktion aber sehr schnell, so daß man unmittelbar nach dem Mischen die Titration beginnen und vollenden kann. Der Reaktionsverlauf läßt sich in den anomalen Fällen durch folgende Kurve darstellen:



Es scheint, als ob ein Teil entweder der Jodwasserstoffsäure oder des Kaliumbichromats, im Sinne der oben entwickelten Anschauungen aber beide zeitweilig aus dem Reaktionsgemisch verschwinden und erst allmählich wieder in dasselbe eintreten. Es würde also in dem ersten Abschnitte, der durch die steiler abfallende Kurve dargestellt wird, hauptsächlich die Reaktion zwischen Chromsäure und Jodwasserstoff verlaufen. Am Ende dieses Abschnittes enthielte die Lösung neben überschüssigem Jodwasserstoff nur noch Jodchromsäure $\text{CrO}_2 < \overset{\text{J}}{\text{OH}}$, die allmählich zerfällt. Praktisch ergibt sich der Schluß, daß man Kaliumbichromat als Mittel zur jodometrischen Titerstellung verwerfen muß. Allenfalls kann es zu Vergleichszwecken benutzt werden. Am meisten Empfehlung verdient das Kaliumbijodat und demnächst das Kaliumbromat, weil sie sich am leichtesten reinigen lassen.

Atomgewicht des Chroms.

Zu dieser Atomgewichtsbestimmung möchte ich folgendes bemerken. MEINEKE¹ hat gefunden:

Cr=51.99 aus 9 Versuchen, bei denen aus AgCrO_4 , AgCl und Cr_2O_3 bereitet wurde;

Cr=52.00 aus 6 Versuchen, wo im AgCrO_4 der Sauerstoff jodometrisch gemessen wurde;

Cr=52.04 aus 6 Versuchen, wo im $\text{AgCrO}_4 + 4\text{NH}_3$ der Sauerstoff jodometrisch gemessen wurde;

Cr=51.99 aus 5 Versuchen, wo $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in Cr_2O_3 übergeführt wurde;

Cr=51.91 aus 12 Versuchen, wo $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und

Cr=51.94 aus 9 Versuchen, wo $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ jodometrisch gemessen wurde.

Diese Werte zerfallen deutlich in zwei Gruppen; die ersten vier Reihen geben zusammen den Mittelwert: 52.01, die beiden letzten, also die jodometrischen Analysen des Kalium- und Ammoniumbichromats, geben den Mittelwert: 51.92.

Der Unterschied beträgt fast 2‰ . Leider hat MEINEKE nichts Näheres über die Ausführung der jodometrischen Bestimmungen mitgeteilt; jedenfalls aber sind die Versuche mit den Bichromaten verdächtig und vorläufig auszuschneiden. Das Mittel der anderen Versuche ist auf $\text{O}=15.96$ bezogen; reduziert man auf $\text{O}=16$, so erhält man 52.14, während OSTWALD 52.15 und CLARKE 52.14 angeben. MEINEKE's Mittelwert würde für $\text{O}=16$ nur ergeben 52.07; es ist also durch die Übereinstimmung bzw. Abweichung wahrscheinlich, daß die jodometrischen Versuche mit den Bichromaten nicht berücksichtigt werden dürfen. Weshalb MEINEKE bei diesen jodometrischen Versuchen eine verhältnismäßig so geringe Abweichung des Atomgewichtes gefunden hat, läßt sich aus Mangel einer Angabe über die Konzentration und Menge der Säure u. s. w. nicht übersehen. Für einen größeren Wirkungswert des Bichromats von 2‰ berechnet sich bei $\text{O}=16$: $\text{Cr}=51.84$.

Es zeigt dies übrigens, daß trotz ihrer Schärfe die jodometrische Bestimmung von vornherein wenig geeignet ist für die Atomgewichtsbestimmung beim Chrom. Denn jeder Fehler der analytischen Bestimmung giebt den dreifachen Fehlerbetrag im Atomgewicht, während bei der Bestimmung als Chromoxyd der analytische Fehler sich im Atomgewicht nur verdoppelt.

¹ Lieb. Ann. (1891) 261, 339.

Folgerungen.

Für eine Prüfung u. s. w. der verschiedenen Mittel kann man folgende Forderungen aufstellen:

1. Kaliumbichromat. Das Salz darf beim Umkrystallisieren seinen Wirkungswert nicht ändern und werde feingepulvert bei 100° getrocknet. Ein Schmelzen ist überflüssig und nicht ratsam. Soll das Salz zu absoluten Titerstellungen verwendet werden, so müssen die Bedingungen zuvor festgestellt werden. Man kann $\frac{1}{20}$ -norm. Thiosulfat einstellen, wenn man ein Gemisch von 20 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. Bichromat, 20 ccm $\frac{2}{10}$ -norm. Jodkalium und 10 ccm $\frac{2}{1}$ -norm. Salzsäure titriert und das Atomgewicht des Chroms beim Abwägen des Bichromats mit 51.85 annimmt.

2. Kaliumbijodat. Es darf beim Umkrystallisieren für sich oder unter Zusatz von 2% Jodsäure seinen Wirkungswert nicht ändern. Beim Umkrystallisieren für sich wird Trijodat zerstört, beim Umkrystallisieren mit Jodsäure wird das etwa vorhandene Kaliumjodat in Bijodat übergeführt. Man kann auch das Salz mit Thiosulfat messen, wenn dieses nach der Vorschrift unter 1 gestellt ist.

3. Kaliumjodat, Kaliumbromat und Natriumjodat dürfen beim Umkrystallisieren ihren Wirkungswert nicht ändern oder müssen sich mit der nach 1. oder mittels reinem Kaliumbijodat gestellten Thiosulfatlösung als richtig erweisen.

4. Natriumbromat darf beim Fällen mit Alkohol aus wässriger Lösung keinen veränderten Wirkungswert zeigen und muß den Vergleich mit den früher genannten Salzen aushalten; seine Verwendung ist nicht zu empfehlen.

Alle vorstehenden Titerstellungen und Vergleiche sind innerhalb einer Fehlergrenze von 1‰ bei mindestens drei Bestimmungen auszuführen.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut, 15. Juli 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Dezember 1898.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen.

Von

G. LUNGE.

KÜSTER und THIEL¹ geben einen beachtenswerten Beitrag zu dem in der Überschrift genannten, für die Technik ebenso wie für wissenschaftliche Zwecke sehr wichtigen Gegenstand. Ich kann es mir nicht versagen, zu ihrer Arbeit einige Bemerkungen zu machen, da die für die Bestimmung des Schwefels im Schwefelkies von mir ausgearbeitete Methode, welche seit vielen Jahren in allen Industrieländern als die maßgebende ausgeübt wird, von jenen Forschern nicht nur als zeitraubend, sondern auch als ungenau hingestellt wird.

Dafs die Bestimmung der Schwefelsäure durch Ausfällen als Baryumsulfat bei Gegenwart von Eisen in der Lösung nicht genau ausfällt, ist ja längst bekannt. Aber wenn THIEL² bei Gegenwart von etwa soviel Eisen, als bei der Kiesanalyse auftritt, den enormen Fehler von 7% gefunden hat, so ist mir das unverständlich, nicht nur im Hinblick auf meine eigenen verschiedenen Versuche,³ bei denen unter obigen Umständen Fehler von höchstens 0.5% vorkamen, sondern auch auf die Tausende von Schwefelbestimmungen aus früheren Jahren von Seiten der Handels- und Fabrikchemiker zum Zwecke der Zahlung für den Kies, bei denen die einen die nasse Aufschliessung ohne Beseitigung des Eisens, die anderen die trockene Aufschliessung mit Zurücklassung des Eisens angewendet haben, und wo wohl Differenzen von 1—2%, aber niemals solche von auch nur annähernd 7% vorgekommen sind, da ja sonst ein Zustand eingetreten wäre, den man in den Kreisen der Käufer und

¹ *Z. anorg. Chem.* **19**, 97 ff.

² Von dem nach der Fußnote S. 98 die sämtlichen Analysen herrühren.

³ *Zeitschr. anal. Chem.* **1881**, 419.

Verkäufer keinen Augenblick, geschweige denn so viele Jahre geduldet haben würde.

Diese Frage ist jedoch von untergeordneter Bedeutung, seitdem, infolge meiner damaligen Arbeit und verbreitet durch meine Bücher, die Entfernung des Eisens durch Fällung mit Ammoniak vor Ausfällung der Schwefelsäure eingeführt worden ist. In dieser Form ist die Methode seit 17 Jahren als einwurfsfrei anerkannt worden und wird in Deutschland, England, Amerika u. s. w. allgemein angewendet. KÜSTER und THIEL¹ aber wollen sie heute verwerfen, erstens als „umständlich und zeitraubend“, zweitens weil sich ergeben habe, daß der Niederschlag von Eisenhydroxyd hartnäckig Schwefelsäure in Gestalt basischer Sulfate zurückhalte, so daß man die Fällung nach dem Lösen in Salzsäure noch mehrmals wiederholen müsse; selbst dann solle nach JANNASCH der durchschnittliche Schwefelsäureverlust 0.5 % betragen. Andere Einwürfe führen sie nicht an.

Der erste derselben ist augenblicklich zu beseitigen. In geübten Händen (und mit anderen wird man doch hier nicht rechnen!) dauert die Fällung mit Ammoniak, das Filtrieren und Auswaschen nach den von mir dafür aufgestellten Vorschriften $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde, und ist eine Schwefelbestimmung im Pyrit vom Aufschließen desselben bis zum Schluß in 2 bis höchstens 3 Stunden abzumachen, während in den beiden von KÜSTER und THIEL vorgeschlagenen Methoden allein die Beseitigung des Eisens $2 + \frac{1}{2} + 1\frac{1}{2}$, zusammen also 4 Stunden dauert. Ihre Methode ist also jedenfalls mehr zeitraubend als die meinige, und keinesfalls weniger umständlich.

Wir kommen nun zu der wichtigen Frage der Genauigkeit. Ich will ganz davon absehen, daß JANNASCH selbst die vollkommene Richtigkeit meiner Methode zugegeben hat,² also sein Zeugnis gegen mich nicht zu verwerten ist; eigene vergleichende Versuche mit meiner Methode führen KÜSTER und THIEL nicht an. Dem gegenüber sei folgendes festgestellt: Seit Bekanntgebung meiner Methode werden jährlich in Hunderten von Laboratorien ungezählte Bestimmungen nach derselben angestellt und zwar ohne die angeblich notwendige Wiederauflösung und Neufällung des Eisenniederschlags; auch im FRESSENIUS'schen Laboratorium ist diese Methode eingeführt. Ich selbst habe sie persönlich über hundertmal ausgeführt und unter

¹ Diese Autoren führen meinen Namen nicht an, haben aber jedenfalls meine Methode gekannt und bei ihrer Veröffentlichung im Sinne gehabt.

² *Journ. pr. Chem.* [2] 40, 236.

meinen Augen sind durch meine Schüler (von denen so gut wie alle dies als Übungsaufgabe erhalten) tausende derartiger Bestimmungen gemacht worden, und zwar in meinem Laboratorium fast immer unter der von mir angegebenen Kontrolle durch Schmelzen des Eisenniederschlags mit Soda und Untersuchung des wässerigen Auszuges auf Schwefelsäure. Ganz selbstverständlich gelingt es nicht jedem Anfänger das erstemal, die Auswaschung in richtiger Weise durchzuführen; aber jeder lernt dies in kurzem ohne alle Schwierigkeit, und die meisten bringen es gleich anfangs auf Grund der in meinen Veröffentlichungen beschriebenen Vorschriften zustande. Hat man es einmal gelernt, so kann jene Kontrolle überhaupt fortbleiben, was in den Fabriken wohl meist geschieht, obwohl sie nur sehr wenig Zeit beansprucht.

Damit fällt auch der zweite Einwurf von KÜSTER und THIEL dahin. Es liegt mir nicht ob, zu untersuchen, ob die von diesen Forschern eingeführten anderen Methoden ebenso gute Resultate wie die meinige geben; jedenfalls sind sie unnötig, denn sie führen weder schneller noch besser zum Ziele, und es ist gewiß nicht rätlich, eine Methode, auf Grund deren vermutlich weit über eine Million Tonnen Schwefelkies im Jahre verkauft und gekauft wird, ohne Grund mit einer neuen zu vertauschen, die bestenfalls vor der allgemein üblichen keine Vorzüge hat.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Januar 1899.

Über einige Arsenate des Eisenoxyds.¹

Von

HERMANN METZKE.

Untersuchungen arsenhaltiger Erze haben im Beginn dieses Jahrhunderts den ersten Anstoß zur Darstellung künstlicher Ferriarsenate gegeben. Es berichten darüber RICHARD CHENEVIX,² C. H. PFAFF,³ BRANDES⁴ und DOEBEREINER.⁵ Durch die unvollkommenen analytischen Methoden ihrer Zeit konnten sie leider die Zusammensetzung ihrer Verbindungen nicht genau feststellen. Wir verdanken BERZELIUS'⁶ schärfere Trennungs- und Bestimmungsmethoden für Arsensäure und Eisenoxyd. Er weist gleichzeitig folgende Ferriarsenate nach:

1. Das neutrale Salz: $\ddot{\text{Fe}}^2 \ddot{\text{As}}^3 \text{H}^{12} (2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$. Dieses weiße Salz bleibt zurück, wenn der Abdampfrückstand einer schwach salz- oder salpetersauren Lösung eines arsensauren Eisenoxyds mit Wasser aufgenommen wird.

2. Das halbbasische Salz: $\ddot{\text{Fe}} \ddot{\text{As}} (\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{As}_2\text{O}_5)$. Dasselbe entsteht durch Oxydation des neutralen Oxydulsalzes $2\text{FeOAs}_2\text{O}_5$ mit Salpetersäure und Abdampfen der Lösung oder Fällen derselben durch Ammoniak.

3. Das basische Salz: $\ddot{\text{Fe}}^{16} \ddot{\text{As}} \text{H}^{24} (16\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{H}_2\text{O})$. Durch zweimalige Digestion eines arsensauren Eisenoxyds mit kochender Kalilauge erhielt BERZELIUS eine dem Eisenhydroxyd ähnliche Masse von obiger Zusammensetzung.

¹ Auszug aus der gleichbenannten Dissertation (Rostock 1898).

² *Phil. Transactions London* 1801, 193—240.

³ *Schweigger* 22, 255, 259 und 266.

⁴ Ebendasselbst 22, 350.

⁵ Ebendasselbst 26, 271.

⁶ Ebendasselbst 32, 156, 162, 163 und 178.

BERZELIUS hat anscheinend keine Analyse seines halbbasischen Salzes veröffentlicht. GMELIN¹ giebt der Verbindung die Formel $2\text{Fe}_2\text{O}_3\text{As}_2\text{O}_5$.

Über die neutralen Salze der Orthoarsensäure liegen folgende Angaben vor:

Nach P. KOTSCHOUBEY² hatte eine bei 100° C. getrocknete, in Gegenwart von Essigsäure und essigsaurem Natron entstandene Verbindung die Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. H. SALKOWSKI³ konnte diese Angaben KOTSCHOUBEY's nicht bestätigen.

WITTSTEIN⁴ und H. ROSE⁵ erhielten die Verbindung $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Das über Chlorcalcium getrocknete Präparat des ersteren hatte sich beim längeren Stehen einer Lösung gebildet, welche Eisenoxydulsalze und arsensaures Natron enthielt. ROSE's Präparat war aus Eisenchloridlösung durch arsensaures Natron gefällt und bei 100° C. getrocknet worden.

Bekannt sind ferner einige natürliche Ferriarsenate:

1. Skorodit.⁶ Rhombische, blaugüne Krystalle von der Formel: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

2. Pharmakosiderit.⁷ Regulär hemiëdrische, braungrüne Krystalle von der Formel: $4\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

3. Pittizit oder Arseneisensinter.⁸ Ungleichmäßiges pulveriges, wasserhaltiges Gemenge von wenig schwefelsaurem mit viel arsensaurem Eisenoxyd.

4. Weißer Eisensinter.⁹ Weiche, erdige, hellgelbgraue Stücke von der Zusammensetzung: $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Im Jahre 1880 erhielten L. BOURGEOIS und VERNEUIL¹⁰ den Skorodit, indem sie Eisendraht mit überschüssiger 50% iger Arsensäure mehrere Wochen im zugeschmolzenen Rohr bei 150° C. erhitzen.

¹ *Handbuch der Chemie* (1844) **3**, 288.

² *Journ. pr. Chem.* (1850) **49**, 182.

³ Ebendasselbst (1868) **104**, 129.

⁴ WITTSTEIN, *Vierteljahrsschr. prakt. Pharmazie* **15**, 185.

⁵ *Zeitschr. anal. Chem.* (1. Jahrg.), S. 414.

⁶ NAUMANN-ZIRKEL, *Elemente der Mineralogie* (11. Aufl.), S. 478.

⁷ Ebendasselbst S. 480.

⁸ Ebendasselbst S. 504.

⁹ KERSTEN, *Schweigger* **53**, 176.

¹⁰ *Bull. Soc. Chim.* [2] **33**, 151.

Über die Eigenschaften der vorstehend beschriebenen Verbindungen wird folgendes berichtet.

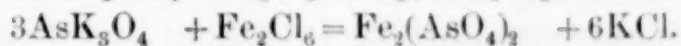
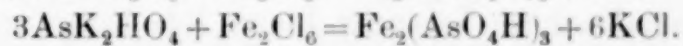
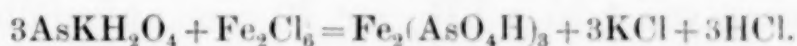
H. ROSE¹ erklärt im Gegensatz zu BERZELIUS die Zersetzung der trockenen Ferriarsenate durch kochende Kalilauge für vollständig.

Beim Behandeln solcher Ferriarsenate mit Ammoniak erhielt DOEBEREINER² pommeranzengelbe, BERZELIUS³ dunkelrote und WITTSTEIN⁴ dunkelgelbe Lösungen. Von den Salzen des BERZELIUS löste sich dabei nur das neutrale direkt die basischen erst auf Zusatz von Arsensäure auf.

H. ROSE⁵ macht darauf aufmerksam, daß diese ammoniakalischen Lösungen erst nach dem Ansäuern die Berlinerblaureaktion zeigen.

LUNGE⁶ beobachtete, daß sich Ferriarsenate in konzentrierter Arsensäure auflösen und aus solchen Lösungen beim Verdünnen und Erwärmen wieder teilweise ausfallen.

Die Reaktion von Eisenchloridlösung auf die der Alkaliarsenate soll nach Titrationsversuchen von GIAMBATTISTA FRANCESCHI,⁷ je nachdem das Arsenat 1, 2 oder 3 Atome Metall enthält, im Sinne folgender Gleichungen vor sich gehen:



FRANCESCHI bedient sich bei diesen Versuchen des Rhodankaliums als Indikator.

Die Neubearbeitung dieses Gebietes wurde, in Rücksicht auf widersprechende Angaben und unsichere Analysen der Litteratur darüber, vorgenommen. Ich untersuche im wesentlichen Niederschläge, welche bei der Reaktion von Dinatriumarsenat auf Eisenammoniakalaun entstehen, und aus solchem Ausgangsmaterial hergestellte Verbindungen.

¹ H. ROSE, *Handbuch der anal. Chemie* (6. Aufl.) 2, 401.

² *Schweigger* 26, 271.

³ Ebendasselbst 32, 162 und 163.

⁴ BUCHNER, *Repert. Pharmazie* 63, 329.

⁵ GMELIN, *Handbuch* 3, 289.

⁶ *Zeitschr. anal. Chem.* (6. Jahrg.) S. 185.

⁷ L'OROSI 15, 192—195.

Analytische Methode.

Ich beabsichtigte nach einer Vorschrift von C. FRIEDHEIM und P. MICHAELIS¹ die Arsensäure zweimal zu fällen, die arsensaure Ammoniakmagnesia im GOOCH-Tiegel zu sammeln und im Sauerstoffstrom über dem Sechsbrenner zu glühen. Von letzterem erhielt ich leider kein brauchbares Modell. Alle anderen Brenner gaben zu schwache Hitze. Die Überführung der arsensauren Ammoniakmagnesia in pyroarsensaure Magnesia gelang mir besser nach einem von BUNSEN² und ULLGREEN³ vorgeschlagenen, von mir präzisierten Verfahren. Dasselbe ist im folgenden Gang der Analyse der Ferriarsenate beschrieben.

Aus der stark salzsauren Lösung der Ferriarsenate wird die Arsensäure nach FINKENER durch Schwefelwasserstoff unter Druck gefällt. Das ausgewaschene Gemenge von Schwefel und Arsensulfid wird getrocknet und mittels roter rauchender Salpetersäure vorsichtig bei ca. 50° C. oxydiert. Bei 100° C. bleiben stets einige Schwefelklümpchen ungelöst zurück. Der geruchlose, flüssige Abdampfrückstand dieser Lösung wird mit einigen Kubikcentimeter Wasser versetzt, welche wieder auf dem Wasserbade verdampft werden. Die saure Flüssigkeit wird etwas verdünnt, neutralisiert und nach Zusatz einer wässrigen Lösung von 1.75 g NH₃ auf 70 ccm aufgefüllt. Zu dieser 2 1/2 % igen ammoniakalischen Lösung lasse ich langsam unter Umrühren 20 ccm Chlormagnesiummischung zutropfen und füge schließlich 30 ccm absoluten Alkohol hinzu. Diese Fällungslösung bleibt 48 Stunden stehen.

Den Niederschlag der arsensauren Ammoniakmagnesia sammle ich auf einem kleinen gehärteten Filter von SCHLEICHER & SCHÜLL. Mittels einer Mischung von 250 ccm 2 1/2 % igen Ammoniaks und 100 ccm absoluten Alkohols wasche ich ihn chlorfrei. Filtrat und Waschwasser sind stets frei von Arsensäure, wenn mit 20 ccm Mischung nicht mehr als 0.44 g As₂O₅ gefällt werden.

Die aus schwefelsäurehaltiger Lösung gefällte arsensaure Ammoniakmagnesia enthält stets deutliche Mengen Schwefelsäure.

Später zu beschreibende Versuche zeigen, daß die Arsensäure trotzdem nicht doppelt gefällt werden muß. Die Lösung der ausgewaschenen, scharf abgesaugten, arsensauren Ammoniakmagnesia

¹ *Zeitschr. anal. Chem.* (34. Jahrg.) S. 505.

² *Lieb. Ann.* 192, 314.

³ Ebendasselbst 69, 364.

in rückstandsfreier verdünnter Salpetersäure wird in einem gewogenen Porzellantiegel (Nr. 1 Berliner Manufaktur) auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand im Luftbade 1 Stunde bei 105° C. und dann bei 120° C. getrocknet. Bei weiterer Temperatursteigerung bis auf ca. 200° C. entwickelt die poröse Masse weisse Dämpfe von Ammoniaksalzen. Diese werden auf dem FINKENER'schen Trockenturm vollständig abgeraucht. Dabei, wie beim Glühen des Rückstandes, spritzen niemals Stücke desselben weg, wie das stets geschieht, wenn nur über freier Flamme getrocknet wird. Nie bemerkte ich durch Knoblauchgeruch angezeigte Arsenverluste.

Die mit dem Deckel bedeckten Tiegel wurden stets 2 Stunden mittels eines Teclubrenners geglüht und dies bis zum Eintritt völliger Gewichtskanstanzen wiederholt.

(Siehe die Tabelle auf S. 462.)

Die zu den Beleganalysen verwendete, nach einer Vorschrift von C. FRIEDHEIM¹ gereinigte, arsenige Säure war frei von Chlor und Rückstand.

1.—6. Versuch. Dieselben zeigen zu hohe Resultate, gleichviel, ob die Arsensäure aus schwefelsäurefreier oder schwefelsäurehaltiger Lösung gefällt war. Von der Reinheit meiner Reagenzien überzeugte ich mich durch besondere Versuche. In einem Glühprodukte erhielt ich eine undeutliche Reaktion auf Stickoxyde. Die Überschüsse der Analysen fallen mit den abnehmenden Tiegelgewichten und zunehmender Glühtemperatur.

7.—10., 11a. und 12a. Versuch. Die Teclubrenner waren sorgfältig gereinigt und die Tiegel teilweise durch leichtere ersetzt. Für das Glühen wurden Platindrahtdreiecke an Stelle von Thondreiecken benutzt. Beim Einhalten der richtigen Glühtemperatur giebt dieses Verfahren genügende Arsensäurebestimmungen. Die Arsensäure braucht auch bei Gegenwart von Schwefelsäure nur einmal gefällt zu werden. Letztere verschwindet beim Glühen fast vollständig.

11b. und 12b. Versuch. Pyroarsensaure Magnesia, welche beim Glühen im bedeckten Tiegel über dem Teclubrenner konstantes Gewicht behält, verliert über dem Gebläse geglüht an Gewicht. Dieser Verlust ist gross (11b. Versuch), wenn der Tiegel dabei mit dem

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 28, 1417.

Tabelle.
Arsenbestimmungen nach obiger Methode.

Einwage		Auswage		Ausbringen von As_2O_3		Schwefelgehalt des geglühten $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$			
Versuch	As_2O_3 g	H_2SO_4 g	$\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ g	Abgerundetes Tiegelgewicht ohne Deckel	g	Plus über die Einwage g	%	BaSO_4 g	SO_3 g
1	0.3627	—	0.5720	12.139	0.3653	0.0026	0.72	—	—
2	0.3459	—	0.5458	11.857	0.3486	0.0027	0.78	—	—
3	0.2048	1.2374	0.3254	10.910	0.2078	0.0030	1.46	0.0029	0.0010
4	0.2197	1.2374	0.3491	12.139	0.2230	0.0033	1.50	0.0032	0.0011
5	0.3504	1.2	0.5553	15.866	0.3547	0.0043	1.23	nicht bestimmt	—
6	0.3792	1.2	0.6044	16.360	0.3860	0.0068	1.79	nicht bestimmt	—
7	0.3552	—	0.5562	12.139	0.3553	0.0001	0.03	—	—
8	0.3478	—	0.5446	11.857	0.3478	0.0000	0.00	—	—
9	0.3492	1.2	0.5485	12.139	0.3503	0.0011	0.32	nicht bestimmt	—
10	0.3522	1.2	0.5521	11.857	0.3526	0.0004	0.11	nicht bestimmt	—
11a	0.4938	—	0.7760	12.139	0.4956	0.0018	0.36	—	—
11b	0.4938	—	0.7642	12.139	0.4881	0.0057	1.15	—	—
12a	0.3572	—	0.5594	11.856	0.3573	Verlust		—	—
12b	0.3572	—	0.5588	11.856	0.3569	0.0003	0.08	—	—
						Verlust			

Deckel bedeckt wird. Es wird jedenfalls Arsensäure reduziert und deshalb verflüchtigt. Dieser Verlust beträgt nur einige $\frac{1}{10}$ mg, wenn der Deckel nicht aufgelegt wird (12b. Versuch).

Das Eisenoxyd wird aus dem oxydierten Filtrat des Arsensulfids durch Ammoniak gefällt und gewichtsmäßig bestimmt. Vorhandenes Natron kommt als neutrales Sulfat zur Wägung. Ammoniak wird durch Natronlauge ausgetrieben und im Destillat mit $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure titriert.

Bei der Fällung der Arsensäure durch Schwefelwasserstoff unter Druck werden auch die besten Kaliflaschen durch die starke Salzsäure angegriffen. Es splintern nach einigem Gebrauch im Innern der Flasche Glasteilchen ab. Dadurch wird immer wieder unveränderte Glasmasse freigelegt. Die durch eine Kochoperation ausgezogenen Glasbestandteile entsprachen im Mittel:

0.0006 g $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{Al}_2\text{O}_3$.
0.0037 g K_2SO_4 .

Diese Mengen werden von den durch die Analyse ermittelten Gewichten abgezogen. Der gleichfalls gelöste Kalk wird als Oxalat abgeschieden und entfernt.

Den Wassergehalt der Verbindungen gebe ich nach Bestimmung aller anderen Bestandteile als Rest von 100 % an. Die in fast allen Präparaten enthaltenen Ammoniaksalze und Papierfasern verhindern es, das Wasser als Glühverlust zu bestimmen.

Beleganalyse eines Gemenges von

0.2500 g reines Eisen,
0.3454 g As_2O_3 ,
0.0157 g Na_2CO_3 .

$$0.3583 \text{ g} - 0.0006 \text{ g} = 0.3577 \text{ g } \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.2504 \text{ g Fe.}$$

$$0.5412 \text{ g } \text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 = 0.3457 \text{ g } \text{As}_2\text{O}_3.$$

$$0.0260 \text{ g} - 0.0037 \text{ g} = 0.0223 \text{ g } \text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.0097 \text{ g } \text{Na}_2\text{O}.$$

	Gefunden:	Berechnet:
Fe	= 40.97 %	40.91 %
As_2O_3	= 56.57 „	56.52 „
Na_2O	= 1.59 „	1.51 „
CO_2	= 0.87 „ (Diff.)	1.06 „
	100.00 %	100.00 %

Präparativer Teil.

I. Einwirkung einer Dinatriumarsenatlösung auf eine Lösung von Eisenammoniakalaun.

Die Lösungen der mehrfach gereinigten Salze haben mittlere Konzentration. Mit dem Mengenverhältnis der Salze wechselt das Aussehen der Niederschläge. Tropft man wenig arsensaures Natron in die Alaunlösung, so fällt ein weißlicher, im umgekehrten Falle ein bräunlicher Niederschlag aus. Sind beide Komponenten annähernd gleich, so bildet sich eine gelbliche Verbindung. Die weißliche Substanz geht nach ganz kurzem Behandeln mit Wasser in eine gelbliche und diese nach andauerndem Auswaschen in eine bräunliche über.

A.

1. Versuch: 2—4 Mol. $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 + 7\text{aq.}$
1 Mol. Eisenammoniakalaun.

Die Alaunlösung tropft in die des arsensauren Natrons. Der flockige, gelbe Niederschlag bleibt mehrere Stunden unter der Fällungslösung stehen. Er wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat keine Schwefelsäurereaktion giebt. Letztere fehlt dann auch im Niederschlage. Bei längerem Auswaschen mittels der Mariottflasche oder beim Ausschütteln giebt der Niederschlag an kaltes Wasser Arsensäure ab. Ein solches lufttrockenes, gelbes Präparat enthielt außer nicht bestimmten Mengen Ammoniak in:

1.0912 g Substanz: 0.3072 g Fe_2O_3 , 0.5954 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$, 0.0125 g Na_2SO_4 .
28.15 % Fe_2O_3 , 40.48 % As_2O_5 , 0.50 % Na_2O .

Der Alkaligehalt solcher durch Fällung erhaltenen Ferriarsenate ist bisher nicht beachtet worden. Dieses Präparat hat, wenn sein Natron- und Ammoniakgehalt nicht berücksichtigt wird, die scheinbare Zusammensetzung eines neutralen Ferriorthoarsenats:

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$		
	Berechnet:	Gefunden:
Fe_2O_3	= 28.07 %	28.15 %
As_2O_5	= 40.35 „	40.48 „
H_2O	= 31.58 „	31.37 „

Es ist nicht unmöglich, daß das von ROSE und WITTSTEIN beschriebene Präparat $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, wie das obige, ein durch Alkaliarsenat verunreinigtes, basischeres Ferriarsenat war.

2. Versuch: 4 Mol. $\text{Na}_2\text{H.AsO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$.
1 Mol. Eisenammoniakalaun.

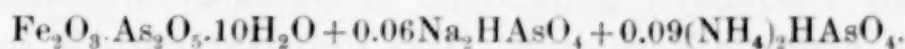
Die Alaunlösung tropft in die des arsensauren Natrons. Der Niederschlag steht 8 Tage unter der Fällungslösung. Diese ist fast farblos und enthält wenig Eisenoxyd neben viel Arsensäure. Der körnige, gelbe Niederschlag wird auf einem gehärteten Filter gesammelt. Diese Filter zerreißen nicht beim starken Durchrühren der breiigen Masse. Die Flüssigkeit läuft vollständiger ab. Zum Auswaschen der Niederschläge braucht man erheblich weniger Wasser. Alle folgenden, nicht besonders ausgenommenen Präparate werden nach dieser Methode ausgewaschen. Das lufttrockene Präparat ist eine hellgelbe, zerreibliche Masse.

1.1866 g Substanz: 0.3224 g Fe_2O_3 , 0.0183 g Na_2SO_4 .
0.9777 g „ 0.5453 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.
0.9311 g „ 0.0047 g NH_3 .

Es konnte nicht experimentell entschieden werden, ob das Präparat Mono- oder Dialkaliarsenat enthält. Die erstere Annahme berücksichtigt, daß die Verbindung in saurer Lösung entstanden ist. Hiernach enthält die alkalifreie Substanz neben neutralem auch basisches Ferriorthoarsenat.

		Mol.-Verhältnis:
Fe_2O_3	= 27.17 %	1.1
As_2O_5	= 35.45 „	1.0
$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{AsO}_4$	= 4.77 „	0.19
NaH_2AsO_4	= 3.54 „	0.14
H_2O	= 29.07 „ Diff.	10.49
100.00 %		

Da aber die Fällung des Niederschlages anfangs bei großem, später bei geringem Überschufs von Dinatriumarsenat erfolgte, so können die Alkalien auch als Diarsenate vorhanden sein. Die alkalifreie Substanz ist dann fast reines, neutrales Ferriorthoarsenat.



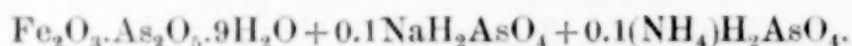
	Berechnet:	Gefunden:
Fe_2O_3	= 26.81 %	27.17 %
As_2O_5	= 38.54 „	38.41 „
H_2O	= 30.16 „	29.81 „ Diff.
Na_2HAsO_4	= 1.88 „	1.97 „
$(\text{NH}_4)_2\text{HAsO}_4$	= 2.61 „	2.64 „

3. Versuch: 2 Mol. $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 + 7 \text{ aq.}$
1 Mol. Eisenammoniakalaun.

Die Lösung des Dinatriumarsenats tropft in die des Alauns. Der Niederschlag wird nach 2 Tagen abfiltriert. Das lufttrockene, weißlichgelbe Präparat ist schwefelsäurefrei.

1.0950 g Substanz: 0.3019 g Fe_2O_3 , 0.6369 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$, 0.0123 g Na_2SO_4 .
1.2727 g „ 0.0037 g NH_3 .

Natron und Ammoniak können in diesem Falle nur als NaH_2AsO_4 und $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{AsO}_4$ berechnet werden. Die alkalifreie Substanz ist neutrales, orthoarsensaures Eisenoxyd.



	Berechnet:	Gefunden:
Fe_2O_3	= 27.38 %	27.57 %
As_2O_5	= 39.36 „	39.37 „
H_2O	= 27.73 „	27.76 „ Diff.
NaH_2AsO_4	= 2.81 „	2.59 „
$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{AsO}_4$	= 2.72 „	2.71 „

4. Versuch.

Derselbe unterscheidet sich von dem vorigen dadurch, daß der Niederschlag bei 1° C. gefällt, anfangs mit eiskaltem und dann mit Wasser von Zimmertemperatur schwefelsäurefrei gewaschen wurde. Die Fällungslösung reagiert deutlich sauer. Das lufttrockene Präparat ist weißgelb.

1.0850 g Substanz: 0.2937 g Fe_2O_3 , 0.6319 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$, 0.0087 g Na_2SO_4 .
1.6558 g „ 0.0021 g NH_3 .

	Gefunden:	Mol.-Verhältnis:
Fe_2O_3	= 27.07 %	1.0
As_2O_5	= 41.03 „	1.06
H_2O	= 28.84 „ Diff.	9.54
NaH_2AsO_4	= 1.85 „	0.06
$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{AsO}_4$	= 1.21 „	0.05

Die an Eisenoxyd gebundene Arsensäure überschreitet mit 2.13 % das neutrale Verhältnis. Das Präparat enthält somit neben neutralem auch saures orthoarsensaures Eisenoxyd, vielleicht $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5$.

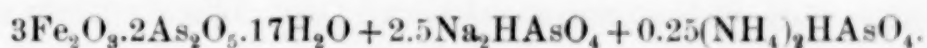
B. Dinatriumarsenat in grossem Überschufs.

5. Versuch: 100 g (32 Mol.) $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 + 7 \text{ aq.}$
 10 g (1 Mol.) Eisenammoniakalaun.

Beide Salze werden in je 500 ccm Wasser gelöst und diese Lösungen auf 8°C. abgekühlt. Die Alaunlösung tropft unter Umrühren in die des Dinatriumarsenats. Es fällt ein flockiger, rötlicher Niederschlag aus. Die Flüssigkeit reagiert auch nach längerem Stehen deutlich basisch. Sie ist anfangs hellgelb, dunkelt aber nach, weil sich der Niederschlag teilweise wieder auflöst. Diese Lösung giebt erst nach starkem Salzsäurezusatz mit Ferrocyankalium und Rhodankalium die Eisenoxydreaktionen. Die schleimige Substanz läßt sich schwer filtrieren und auswaschen. Ich erhielt ca. 1.5 g lufttrockenes, stückiges, bräunliches Material.

0.6978 g Substanz: 0.4189 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$, 0.1912 g Fe_2O_3 , 0.1460 g Na_2SO_4 .
 0.5504 g „ 0.0027 g NH_3 .

Die Alkalien müssen als sekundäre Salze berechnet werden, und ich finde für die Substanz die Formel:



	Berechnet:	Gefunden:
Fe_2O_3	= 27.36 %	27.40 %
As_2O_5	= 26.22 „	25.90 „
H_2O	= 17.44 „	17.28 „
Na_2HAsO_4	= 26.50 „	26.83 „
$(\text{NH}_4)_2\text{HAsO}_4$	= 2.48 „	2.59 „

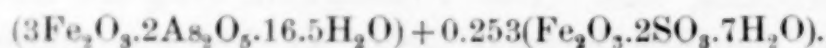
C. Eisenammoniakalaun im Überschufs.

6. Versuch: 1 Mol. Dinatriumarsenat.
 8 Mol. Eisenammoniakalaun.

Die Lösung des arsensauren Natrons wird zur Alaunlösung unter Umrühren zugetropft. Die dunkelrote Lösung scheidet erst nach sehr starkem Verdünnen und einigem Stehen einen flockigen, bräunlichen Niederschlag ab. Derselbe wird abfiltriert und kalt mittels der Mariottflasche ausgewaschen, bis im Filtrat die Reaktion auf Schwefelsäure verschwindet. Durch dreimaliges Auskochen mit Wasser wird ihm weitere Schwefelsäure entzogen. Der vollständig ausgewaschene, lufttrockene Niederschlag hat eine gelbbraune Farbe.

1.3070 g Substanz: 0.5057 g Fe_2O_3 , 0.6002 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$, 0.0015 g Na_2SO_4 .
 0.7028 g „ 0.0613 g BaSO_4 .
 1.0755 g „ 0.0012 g NH_3 .

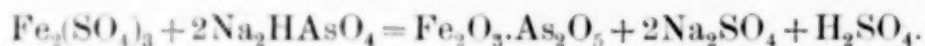
Die Spuren von Natron und Ammoniak werden bei der Berechnung einer Formel nicht berücksichtigt. Das Eisenoxyd wird an Arsensäure und Schwefelsäure so verteilt, daß es mit beiden Säuren Salze gleicher Sättigungsstufe bildet.



	Berechnet:	Gefunden:
Fe_2O_3	= 35.56 %	35.54 %
As_2O_5	= 34.07 „	34.07 „
H_2O	= 22.01 „	21.87 „ Diff.
$(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$	= 8.36 „	8.36 „ 0.52 Na_2O , 0.112 NH_3 .

Diese Substanz gehört in die Gruppe des Pittizits und wird, wie er, nicht immer in gleicher Zusammensetzung erhalten werden. Die Verbindung $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ heisst in ihrem natürlichen Vorkommen Amarantit.

Die von G. FRANCESCHI aufgestellten Gleichungen treffen für die Reaktion von Eisenammoniakalaun mit Dinatriumarsenat nicht zu. Bei der Einwirkung von 1 Mol. des ersteren auf 2—4 Mol. des letzteren bildet sich vorwiegend das gelbliche, neutrale Ferriorthoarsenat nach der Gleichung:



Dieser Niederschlag kann, wenn die Alaunlösung in die des arsensauren Natron tropfte, basische, im anderen Falle saure Ferriarsenate enthalten. Stets aber sind diese Verbindungen durch Ammon- und Natronarsenat verunreinigt.

Sowohl bei grossem Überschufs von Dinatriumarsenat wie Alaun entstehen Gemische von Salzen, in denen das basische Ferriarsenat $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5$ enthalten ist.

Das neutrale, durch Fällung erhaltene Ferriorthoarsenat ist ein feines, hellgelbes, wasserunlösliches Pulver. Dasselbe wird langsam durch kaltes, rascher durch heisses Wasser zersetzt. Es löst sich in Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, verdünnter Arsensäure und Phosphorsäure. Die beiden letzteren Lösungen zersetzen sich teilweise beim Kochen und Verdünnen. Das Präparat bildet mit seinem doppelten Gewicht As_2O_5 in konz. Lösung nach kurzem Stehen einen schweren, weifsgrünlichen Niederschlag.

Von konz. Ammoniak wird neutrales und saures Ferriarsenat rasch und vollständig, basisches nicht oder nur teilweise mit blutroter Farbe gelöst. Gelbliche ammoniakalische Lösungen entstehen nur bei Gegenwart von größeren Mengen Dinatriumarsenat und Chlorammonium. Dadurch sind die Angaben von BERZELIUS vollständig bestätigt.

Kalte oder kochende Silbernitratlösung zersetzt die Verbindung nicht, wohl aber kochende und kalte Lösungen von Ammonium- und Natriumacetat. P. KOTSCHUBEY hat sich ohne Zweifel bei seinen Untersuchungen geirrt.

Es gaben nur stark saure, nie ammoniakalische Lösungen der Ferriarsenate mit Ferrocyankalium und Rhodankalium die Reaktion auf Eisenoxyd.

Die Reduktion eines trocknen, neutralen Ferriarsenats mittels Wasserstoffgas bei ca. 500° C. oder durch eine Schmelze mit Cyankali verlief stets unter Verlust von Arsen.

Kalte, konz. Kalilauge scheidet aus trockenem, neutralem Ferriarsenat Eisenhydroxyd ab. Der geringe Arsensäuregehalt desselben, 1 Mol. As_2O_5 auf 92.3 Mol. Fe_2O_3 , welchen ich bei einem Versuche feststellte, ist anscheinend auf mechanische Gründe zurückzuführen und ist kein Argument gegen ROSE's Angaben. Salzsäure Lösungen der Ferriarsenate werden durch starke, siedende Kalilauge viel unvollständiger zerlegt. Es entsteht indessen kein einheitliches Ferriarsenat, wie dies BERZELIUS annimmt.

II. Das vierbasische Ferriarsenat.

7. Versuch: Eine Lösung von 1 Mol. Eisenammoniakalaun wird zu der von 2 Mol. Dinatriumarsenat zugesetzt.

Der Niederschlag wird in 2 Monaten ohne Unterbrechung mit ca. 60 Liter Wasser erst durch Dekantieren, dann mittels der Mariotteflasche ausgewaschen. Die flockige, helle Verbindung wird allmählich schwerer und färbt sich rötlich. Das Filtrat giebt von der 3. Woche an mit Silbernitrat, nach Zusatz eines Tropfen Ammoniaks, eine weißliche Trübung, welche sich in NH_3 und HNO_3 klar löst. Das lufttrockene Präparat ist gelbrötlich.

0.9644 g Substanz: 0.3037 g Fe_2O_3 , 0.4837 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$, 0.0101 g Na_2SO_4 .
0.9723 g „ 0.0011 g NH_3 .

	Gefunden:	Mol.-Verhältnis:
Fe_2O_3	= 31.49 %	3.90
As_2O_5	= 34.80 „	3.00
H_2O	= 30.30 „ Diff.	33.49
$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{AsO}_4$	= 1.03 „	
NaH_2AsO_4	= 2.38 „	

Trotz des langen Auswaschens ist die Substanz nicht alkalifrei. Die Menge der an Eisenoxyd gebundenen Arsensäure ist um 0.86 % größer als es die Zusammensetzung der vierbasischen Verbindung erfordert.

8. Versuch.

Derselbe unterscheidet sich vom vorhergehenden dadurch, daß die Dinatriumarsenatlösung in die des Alauns getropft wird. Durch Auswaschen mit ca. 5 Liter kalten Wassers wurde ein gelbliches Präparat erhalten.

1.0045 g Substanz: 0.2946 g Fe_2O_3 , 0.5387 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$, 0.0018 g Na_2SO_4 .

	Gefunden:	Mol.-Verhältnis:
Fe_2O_3	= 29.32 %	1.07
As_2O_5	= 39.49 „	1.00
H_2O	= 30.77 „ Diff.	10.06
NaH_2AsO_4	= 0.42 „	0.01

Dies so gefällte Präparat hat bei der kurzen Einwirkung des Wassers schon über $\frac{1}{5}$ der zu entfernenden Arsensäuremenge und fast alles Alkali verloren.

9. Versuch.

Ein lang ausgewaschenes, gelbes Präparat wird mit viel, mehrfach erneuertem Wasser in ein Rohr eingeschmolzen und erst auf 120, dann auf 200° C. erhitzt. Dabei spaltet es Arsensäure ab. Der Niederschlag färbt sich anfangs stellenweise bräunlich oder weiß. Es resultiert ein Gemenge eines bräunlichen Pulvers und einer krystallinischen Substanz. Letztere wird abgeschlämmt aber nicht untersucht. Die braune Substanz läuft durch jedes Filter durch und setzt sich nicht aus Wasser ab. Sie wird durch Dekantieren mittels 50 % Alkohol gereinigt und lufttrocken analysiert.

0.7429 g Substanz: 0.3014 g Fe_2O_3 , 0.4483 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

	Gefunden:	Mol.-Verhältnis:
Fe_2O_3	= 40.57 %	3.90
As_2O_5	= 44.77 „	3.00
H_2O	= 14.66 „ Diff.	12.52

Die Substanz enthält 1.03 % As_2O_5 mehr als die vierbasische Verbindung erfordert. Sie läßt, mit sehr verdünnter, kalter Salzsäure behandelt, eine geringe Menge eines weissen, arsensäure- und eisenoxydhaltigen Körpers zurück. Derselbe ist jedenfalls Skorodit, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Diese Methode führt nicht zu reinen Verbindungen.

10. Versuch.

Das feuchte Präparat von Versuch 7 wird mit einer schwach essigsauren Lösung von essigsaurem Ammon gekocht. Die gelbe Farbe desselben geht ins rötliche über und die Lösung nimmt Arsensäure auf. Letztere wurde vollkommen ausgewaschen. Eine Verunreinigung der Substanz durch essigsaures Ammon wurde erst entdeckt, nachdem fast alles Material verbraucht war. Die Essigsäure konnte nur auf Grund der zuverlässigen Ammoniakbestimmung berechnet werden. Analoge Präparate enthielten gleichfalls Essigsäure.

0.9745 g Substanz: 0.3459 g Fe_2O_3 , 0.5076 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$, 0.0012 g Na_2SO_4 .
0.3648 g „ 0.0083 g NH_3 .

	Gefunden:	Mol.-Verhältnis:
Fe_2O_3	= 35.50 %	3.99
As_2O_5	= 38.45 „	3.00
H_2O	= 15.47 „ Diff.	15.42
NaH_2AsO_4	= 0.26 „	
$\text{CH}_3\text{—CO}_2\text{NH}_4$	= 10.32 „	

Das von Verunreinigungen freie Ferriarsenat nähert sich der Zusammensetzung des Pharmakosiderites $4\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

11. Versuch.

Das Filtrat der im Versuch 5 beschriebenen Verbindung schied auf Zusatz von Essigsäure und essigsaurem Ammon einen schweren, körnigen, gelben Niederschlag ab. Das lang ausgewaschene, lufttrockene Präparat hatte eine bräunliche Farbe.

0.6680 g Substanz: 0.2285 g Fe_2O_3 , 0.3446 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$, 0.0057 g Na_2SO_4 .

	Gefunden:	Mol.-Verhältnis:
Fe_2O_3	= 34.21 %	4.0
As_2O_5	= 36.91 „	3.0
NaH_2AsO_4	= 1.96 „	

Das in dieser vierbasischen Verbindung enthaltene essigsaure Ammon konnte aus Substanzmangel nicht bestimmt werden.

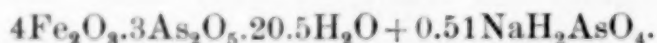
12. Versuch: 1 Mol. $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$.

1 Mol. $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$.

Die Lösung des Eisenvitriols wird zu der des Dinatriumarsenats getropft. Der weisse Niederschlag grünt sofort. Die ausgewaschene, trockene Substanz wird mittels rückstandsfreiem Wasserstoffsuperoxyd oxydiert und dann mit heissem und kaltem Wasser ausgewaschen. Das lufttrockene, gelbe Präparat wird untersucht.

0.6245 g Substanz: 0.2237 g Fe_2O_3 , 0.3539 g $\text{Mg}_3\text{As}_2\text{O}_7$.

1.0140 g „ 0.0205 g Na_2SO_4 .



	Berechnet:	Gefunden:
Fe_2O_3	= 35.93 %	35.82 %
As_2O_5	= 38.74 „	38.75 „
H_2O	= 20.72 „	20.72 „ Diff.
NaH_2AsO_4	= 4.61 „	4.71 „

Vierbasische Ferriarsenate von wechselndem Wassergehalt sind ohne Zweifel in den vorbeschriebenen Verbindungen neben anderen Salzen enthalten. Es ist bemerkenswert, daß die neutralen Ferriorthoarsenate durch kaltes und heisses Wasser langsam zersetzt werden und trotzdem Alkalien hartnäckig zurückhalten.

III. Skorodit-ähnliche Verbindungen.

Dieselben scheiden sich aus den sauren Lösungen der Ferriarsenate beim Erhitzen aus.

13. Versuch.

4 g der Verbindung $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ wurden mit 10 g Arsensäure, 20 g Wasser und 1 ccm rückstandsfreiem Wasserstoffsuperoxyd in ein Rohr eingeschmolzen und 14 Tage bei 170°C . erhitzt. Es entstand ein Pulver glänzender Krystalle. Ein nicht für eine Analyse ausreichender Teil davon waren gut ausgebildete, blaugrüne Krystalle mit glänzenden Flächen. Dieselben waren für eine Messung zu klein. Unter der Lupe zeigten sie aber deutlich abgebildete Kombination¹ (100), (111), (120) des Skorodits und darüber noch die Formen (001) und (101).

Die Hauptmenge des Pulvers bestand aus kleinen, glänzenden,

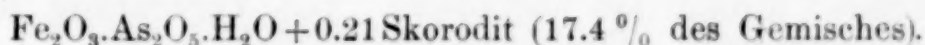
¹ NAUMANN-ZIRKEL, *Elemente der Mineralogie* (11. Aufl. 1881) S. 478, Fig. 1.

durchsichtigen, gelbgrünen, rhombischen Krystallfragmenten einer anscheinend nicht doppelbrechenden Substanz. Die harten Krystalle, welche nicht vollständig vom Skorodit befreit werden konnten, lösten sich nur in feinsten Pulverform nach längerem Digerieren in starker Salzsäure auf.

0.5081 g Substanz: 0.1955 g Fe_2O_3 , 0.3769 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

	Gefunden:	Mol.-Verhältnis:
Fe_2O_3	= 38.47 %	1.00
As_2O_5	= 55.03 „	1.00
H_2O	= 6.50 „ Diff.	1.5

Dieses neutrale Ferriorthoarsenat ist aus Skorodit durch Wasserabspaltung entstanden. Seine wahrscheinliche Formel ist



Eine äquimolekulare Mischung der Verbindungen $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hat indessen die gleiche Zusammensetzung.

Bei einem ähnlichen Versuche reagierten 5 g neutrales Ferriarsenat 17.5 g Arsensäure, 20 ccm Wasser und 5 ccm Wasserstoff-superoxyd bei 170—190° C. Aus dem Krystallpulver wurde eine kleine Menge nicht vollkommen reinen Skorodits isoliert.

0.2358 g Substanz B: 0.0830 g Fe_2O_3 , 0.1622 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

	Gefunden:	Mol.-Verhältnis:
Fe_2O_3	= 35.20 %	1.00
As_2O_5	= 51.02 „	1.01
H_2O	= 13.78 „ Diff.	3.48

Ich stelle meinen bei beiden Analysen gefundenen Zahlen den von reinem Skorodit geforderten gegenüber.

	Skorodit:	Substanz B:	Substanz A:
Fe_2O_3	= 34.63 %	35.20 %	38.47 %
As_2O_5	= 49.78 „	51.02 „	55.03 „
H_2O	= 15.59 „	13.78 „	6.50 „

Alle drei Verbindungen unterscheiden sich nur durch den Wassergehalt. Das Verhältnis $\text{As}_2\text{O}_5 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ ist 1 : 1.

14. Versuch.

4 g eines Ferriarsenats (Versuch 8) werden mit 30 ccm Wasser und 2.3 g As_2O_5 in ein Rohr eingeschmolzen und 4 Tage bei 80° C. erhitzt. Die Flüssigkeit gelatiniert anfangs und scheidet dann einen

krystallinen, grünlichweißen Niederschlag ab. Derselbe wird mit kaltem Wasser ausgewaschen und lufttrocken analysiert.

0.9135 g Substanz: 0.3001 g Fe_2O_3 , 0.6002 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$, 0.0049 g Na_2SO_4 .

	Gefunden:	Mol.-Verhältnis:
Fe_2O_3	= 32.85 %	1.00
As_2O_5	= 47.89 „	1.02
H_2O	= 18.04 „ Diff.	4.88
NaH_2AsO_4	= 1.22 „	

Die doppelbrechende Substanz besteht zufolge einer mikroskopischen Untersuchung nicht aus Krystallen, sondern aus scheibenförmigen, radialfaserigen Krystalliten mit dunklerem Kern. Den von H. VATER beschriebenen scheibenförmigen Krystalliten des Calciumkarbonats¹ ähneln sie auffallend. Die Vermutung H. VATER's, daß ein zurückgehaltener Lösungsgenosse die Bildung der Scheiben an Stelle von Krystallen verursache, scheint hier bestätigt. Die durch Mononatriumarsenat verunreinigte Substanz enthält, mit dem Skorodit verglichen, 0.67 % As_2O_5 und 3.26 % H_2O zuviel.

15. Versuch.

Beim langsamen Abdampfen einer schwach salzsauren Lösung eines Ferriarsenats scheidet sich bei einer gewissen Konzentration ein weißbläulicher Niederschlag aus. Rührt man während des weiteren Eindampfens häufig um, so wird die Verbindung dichter. Sie läuft trotzdem beim Filtrieren zum größten Teil durch das Filter und verstopft es gleichzeitig. Mittels 50 % Alkohol, aber nicht mittels Wasser, läßt sie sich auswaschen. Sie setzt sich nicht aus ihren Aufschwemmungen in reinem Wasser oder Alkohol ab.

0.5635 g lufttrockene Substanz: 0.1922 g Fe_2O_3 , 0.3752 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

	Gefunden:	Mol.-Verhältnis:	Ber. Skorodit:
Fe_2O_3	= 34.11 %	1.00	34.63 %
As_2O_5	= 49.40 „	1.008	49.78 „
H_2O	= 16.49 „ Diff.	4.30	15.59 „

Die Substanz enthielt eine Spur Chlor, welche nicht bestimmt wurde. Die Differenzen der Analyse, gegenüber der Zusammensetzung des Skorodits, bedingt der verschiedene Wassergehalt beider Verbindungen. Das Verhältnis von As_2O_5 und Fe_2O_3 ist in beiden

¹ H. VATER: „Über den Einfluß der Lösungsgenossen auf die Bildung des Calciumkarbonats“ (*Zeitschr. Krystallogr.* 27, 482, 499).

Fällen 1:1. Die Behauptung von BERZELIUS, daß unter den Bedingungen dieses Versuches die Verbindung $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5$ entsteht, stützt sich auf eine Analyse, bei welcher nur 0.0215 g Fe_2O_3 und 0.0440 g As_2O_5 gefunden wurden. Hiernach binden 2 Mol. Fe_2O_3 2.84 Mol. As_2O_5 . Keine der von BERZELIUS in der betreffenden Abhandlung¹ beschriebenen Trennungs- und Bestimmungsmethoden von Arsensäure und Eisenoxyd dürfte indessen bei so kleiner Ein-
 wage wirklich zuverlässige Resultate geben.

Bei den Versuchen 13—15 entstanden Verbindungen, welche gegen kochendes Wasser, verdünnte und konz. Schwefelsäure sowie Salpetersäure sehr indifferent sind. Dieselben lösen sich wenig in verdünnter, vollständig in konz. Salzsäure. Ammoniak löst die Verbindungen teilweise mit blutroter Farbe auf. Kalilauge zersetzt sie vollständig.

IV. Das sekundäre Ferriorthoarsenat.

Bei der Einwirkung von saurem arsensauren Natron NaH_2AsO_4 auf Eisenammoniakalaun entstehen weisse, anscheinend saure Verbindungen. Dieselben zersetzen sich beim Auswaschen mit Wasser, verdünntem Alkohol, konz. Glycerin u. s. w. Starker Alkohol oder Äther verändern sie zwar nicht, lösen aber auch die Lösungs-
 genossen nicht auf.

16. Versuch.

Die filtrierte Auflösung von 5 g Substanz des Versuches 4 in 4.6 g As_2O_5 und 20 g Wasser wird durch Zusatz von 20 ccm 98 %igen Alkohols gefällt. Der weisse Niederschlag wird sofort abfiltriert, mit 98 %igem Alkohol ausgewaschen und dann durch Hämmern und Pressen zwischen Lagen Filtrierpapiers von der Flüssigkeit befreit. Schliesslich trocknet er auf Thonplatten. Die Farbe des feinpulverigen, lufttrockenen Präparates ist weiss mit geringem Gelbstich.

1.1169 g Substanz: 0.2519 g Fe_2O_3 , 0.7362 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

$2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 22.5\text{H}_2\text{O}$.

	Berechnet:	Gefunden:
Fe_2O_3	= 22.61 %	22.55 %
As_2O_5	= 48.77 „	48.90 „
H_2O	= 28.62 „	28.55 „ Diff.

¹ Schweigger 32, 156.

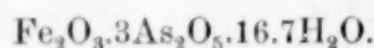
Nach dieser Methode erhält man das sekundäre Ferriorthoarsenat, wenn die Fällungslösung konzentriert ist, der Niederschlag rasch verarbeitet und mit nahezu absolutem Alkohol ausgewaschen wird. Das Präparat enthält aus dem Ausgangsmaterial stammende Spuren von Ammoniak und eine gröfsere Menge Papierfasern infolge der Darstellungsweise. Es löst sich sehr leicht in Säuren mit gelber, in Ammoniak mit roter Farbe.

V. Das primäre Ferriorthoarsenat.

17. Versuch.

4 g scharf getrocknetes, vierbasisches Ferriarsenat (siehe Versuch 10) wurden in syrupdicke Arsensäure, entsprechend 11.5 g As_2O_5 , eingetragen. Unter starker Erwärmung bildete sich eine weisse, pulverige Substanz. Dieselbe stand 24 Stunden unter der Lösung und wurde dann mit 50 %igem Alkohol ausgewaschen. Sie färbte sich nach längerem Auswaschen auf der obersten Schicht gelb. Die veränderte Masse wurde entfernt. Der unzersetzte Teil trocknete auf Thonplatten an der Luft.

1.0809 g Substanz: 0.1495 g Fe_2O_3 , 0.8723 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.
0.5985 g „ 0.0005 g NH_3 .



	Berechnet:	Gefunden:
Fe_2O_3	= 13.91 %	13.83 %
As_2O_5	= 60.00 „	59.88 „
H_2O	= 26.09 „	25.97 „ Diff.
	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$	= 0.32 „

Die kleine Menge essigsauren Ammoniaks stammt aus dem vierbasischen Salz.

Das primäre Ferriorthoarsenat ist ein feines, lockeres, weisses Pulver, welches durch Wasser zersetzt wird. Dasselbe löst sich leicht in Säuren mit gelber, in Ammoniak mit roter Farbe.

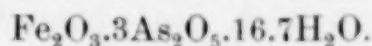
Nach dem Vorgehen von A. MICHAELIS¹ leiten sich vom Arsenpentoxyd verschiedene Arsensäuren ab durch successiven Ersatz der Sauerstoffatome gegen Hydroxylgruppen.

¹ GRAHAM-OTTO'S *Ausführliches Lehrbuch der anorg. Chemie* (5. Aufl. 1878) 1. Abt., S. 122.

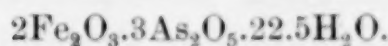
$\text{As}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$	Arsensäure-Monohydrat.
$\text{As}_2\text{O}_3(\text{OH})_4$	„ Dihydrat.
$\text{As}_2\text{O}_2(\text{OH})_6$	„ Trihydrat.
$\text{As}_2\text{O}(\text{OH})_8$	„ Tetrahydrat.
$\text{As}_2(\text{OH})_{10}$	„ Pentahydrat.

Von diesen Säuren erhielt ich die folgenden Ferrisalze:

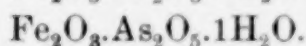
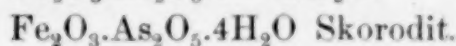
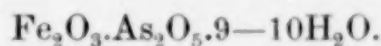
1. Das primäre Salz:



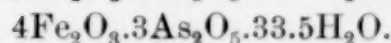
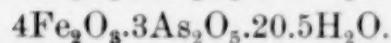
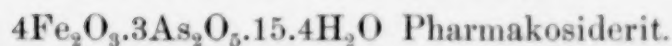
2. Das sekundäre Salz:



3. Die tertiären Verbindungen:



4. Die vierbasischen Salze:



Die erste Verbindung enthält eine große Menge essigsauren Ammons.

5. Das Salz $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5$ des Pentahydrats fehlt bisher.

Die bei den Versuchen 5 und 6 erhaltenen Verbindung $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 16.5-17.0\text{H}_2\text{O}$ stellt möglicherweise ein Gemisch dieses fünf-basischen und eines weniger basischen Salzes dar.

Das sekundäre Salz konnte durch die gewöhnlichen Fällungsreaktionen nicht unzersetzt erhalten werden.

Nach diesen Untersuchungen sind alle aus alkalihaltiger Lösung entstandenen Ferriarsenate durch Alkalisalze verunreinigt. Dies trifft auch wahrscheinlich für die Präparate von ROSE und WITTSTEIN zu.

Das sog. neutrale Salz des BERZELIUS $\ddot{\text{Fe}}^2 \ddot{\text{As}}^3 \text{H}^{12}$ war anscheinend Skorodit.

Das halbbasische Salz $\ddot{\text{Fe}} \ddot{\text{As}}$ und die basische Verbindung $\ddot{\text{Fe}}^{16} \ddot{\text{As}} \text{H}^{24}$ desselben Autors machen nicht den Eindruck reiner Verbindungen.

Ammonium- und Natriumacetat zersetzen neutrales Ferriorthoarsenat schon in der Kälte und können daher nicht, wie P. KOTSCHOUBEY angiebt, reines solches Salz aus dessen essigsauren Lösungen fällen.

Ammoniakalische Lösungen reiner Ferriarsenate hatten stets eine blutrote Farbe. Bei Gegenwart von Dinatriumarsenat und Chlorammonium erhielt ich indessen auch dunkelgelb gefärbte Lösungen. Dadurch erklären sich die abweichenden Angaben WITTSTEIN's und DOEBEREINER's.

Von allen Präparaten lösen sich der Skorodit und die aus ihm durch Wasserabspaltung entstandenen Verbindungen am schwierigsten in Säuren und in Ammoniak.

Rostock, Chem. Institut der Universität, Dezember 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Januar 1899.

no index to this vol.
not listed in contents
see note on verso of cover to Heft 4, following this page

Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

M. BERTHELOT-Paris, B. BRAUNER-Prag, F. W. CLARKE-Washington,
A. CLASSEN-Aachen, P. T. CLEVE-Upsala, A. COSSA-Turin, W. CROOKES-
London, A. DITTE-Paris, C. FRIEDHEIM-Bern, W. GIBBS-Newport,
W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-Berlin, S. M. JÖRGENSEN-
Kopenhagen, K. KRAUT-Hannover, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-
Virginia, D. MENDELEJEFF-St. Petersburg, L. MOND-London, W. NERNST-
Göttingen, L. F. NILSON-Stockholm, A. PICCINI-Florenz, H. W. BAKHUIS
ROOZEBOOM-Amsterdam, H. E. ROSCOE-London, K. SEUBERT-Hannover,
W. SPRING-Lüttich, G. TAMMANN-Dorpat, T. E. THORPE-London,
A. WERNER-Zürich, CL. WINKLER-Freiberg und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Richard Lorenz und **F. W. Küster**

in Zürich

in Breslau.



Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

Ausgegeben am 16. Februar 1899. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von
verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.—.
Einzelpreis dieses Heftes M. 3.—.

GENERAL LIBRARY,
UNIV. OF MICH.
MAR 3 1899

Die *Rücksendung der Korrekturen* von seiten der Herren Autoren wird von jetzt an nicht mehr an Prof. Dr. Rich. Lorenz, sondern an die **Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Str. 1,** erbeten.

Durch diese und andere *Neueinrichtungen* wird künftig eine **raschere Drucklegung der eingegangenen Abhandlungen**

stattfinden, worauf hier besonders aufmerksam gemacht werden soll.

Ferner wird mitgeteilt, daß vielseitig ausgesprochenen Wünschen zufolge ein **Autoren- und Sachregister** nur in jedem dritten Band für die drei vorhergehenden Bände erscheinen wird. Es wird hierdurch der Vorteil erreicht, daß größere Bandserien der Zeitschrift beim Nachschlagen sich leichter überblicken lassen.

Leopold Voss.

Inhalt.

	Seite
G. Marchetti, Über das hydrierte blaue Molybdänoxyd	391
A. Piccini und N. Brizzi, Über neue dem Sesquioxid entsprechende Vanadinverbindungen	394
P. Melikoff und L. Pissarjewsky, Die Salze der Pyropervanadinsäure und die Konstitution der übersauren Salze	405
F. A. Gooch und Louis Cleveland Jones, Die Bestimmung der Borsäure	417
Julius Wagner, Über die Titerstellung in der Jodometrie	427
G. Lunge, Zur Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen	454
Hermann Metzke, Über einige Arsenate des Eisenoxys	457

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- John T. Norton jr., Der Einfluß von Salzsäure bei der Titration mit Natriumthiosulphat mit besonderer Rücksicht auf die Bestimmung der selenigen Säure. (31. Januar 1899.)
- Louis Cleveland Jones, Eine volumetrische Bestimmungsmethode für die Borsäure. (31. Januar 1899.)
- Christian Deichler, Beiträge zur Kenntnis und zur Darstellung der Wismut-superoxyde. (20. Januar 1899.)
- Theodore, William Richards und Allerton Seward Cushman, Eine Revision des Atomgewichts von Nickel. 2. Teil. Die Bestimmung des Nickels in Nickelbromür. (7. Februar 1899.)
- S. M. van Bemmelen, Die Absorption. 4. Abhandlung. Die Isotherme des kolloidalen Eisenoxys bei 15° C. (10. Februar 1899.)

Original-Arbeiten werden unter der Adresse

Professor Dr. Richard Lorenz in Zürich, Polytechnikum

erbeten. Sie werden in der Reihenfolge des Einganges abgedruckt, soweit nicht ein größerer Umfang, die Herstellung von Abbildungen, oder Übersetzungen Ausnahmen bedingen.

Die Korrektur der Abhandlungen, welche von außereuropäischen Ländern in deutscher Sprache einlaufen, wird in der Redaktion gelesen, um das Erscheinen dieser Arbeiten nicht zu verzögern. Von allen andern Abhandlungen erhalten die Herren Autoren auf Wunsch Korrekturbogen mit der Bitte, dieselben nach Lesung an die

Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Str. 1

zu schicken; durch Zurücksendung der korrigierten Bogen geben im besonderen diejenigen Herren Autoren, deren Abhandlungen durch Vermittelung der Redaktion übersetzt wurden, ihre Zustimmung zum Text der Übersetzung.

Den Herren Autoren werden auf Wunsch dreißig Sonder-Abdrücke ihrer Arbeiten umsonst geliefert, Mehrbedarf nur gegen Berechnung; die gewünschte Anzahl ist auf dem Manuskript zu vermerken; bei nachträglichen Bestellungen kann Lieferung auch gegen Berechnung nicht zugesichert werden. — Dringend wird gebeten, die Manuskriptblätter nur auf einer Seite zu beschreiben und Vorlagen für Abbildungen hiervon getrennt auf losen Blättern beizulegen.

Um eine möglichst vollständige und schnelle Berichterstattung zu erreichen, wird um gefl. Einsendung aller **Bücher, Sonder-Abzüge, Dissertationen, Monographien** u. s. w. aus dem Gebiete der anorganischen Chemie gleich nach Erscheinen unter der Adresse

Professor Dr. F. W. Küster, Breslau, Königsplatz 3^b.
ersucht.

Die Zeitschrift für anorganische Chemie erscheint in zwanglosen Heften, die zu Bänden von etwa 30 Bogen zusammengefaßt werden. — Ein Band kostet M 12.—. Postzeitungsliste 1899 No. 8378.

Anzeigen.

Anzeigen 40 Pf. die durchlaufende Petitzeile Raum. Bei größeren Anzeigen und Wiederholungen bedeutende Ermäßigung. Annahme durch die Verlagsbuchhandlung Leopold Voss in Hamburg, Hohe Bleichen 34, sowie bei allen Annoncen-Expeditionen.

Verlag von **Leopold Voss in Hamburg, Hohe Bleichen 34.**

Repetitorium der Chemie von Prof. Dr. Carl Arnold (Hannover). Achte, verbesserte und ergänzte Auflage. 1898. Gebunden M. 6.—.

Die Chemie im täglichen Leben. Gemeinverständliche Vorträge. Von Prof. Dr. Lassar-Cohn (Königsberg). Dritte, umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit 21 Abbildungen. 1898. Gebunden M. 4.—.

Vollständiger Abriss der anorganischen Chemie. Von Dr. Vincenz Wachter, königl. Reallehrer in Nördlingen. 1897. M. 2.—.

Spezielle Methoden der Analyse. Anleitung zur Anwendung physikalischer Methoden in der Chemie. Von G. Krüss. Zweite, durchgesehene und vermehrte Auflage. Mit 35 Abbildungen im Text. 1893. M. 3.50.

Physikalisch-chemische Methoden von Dr. J. Traube, Privatdocent an der technischen Hochschule zu Berlin. Mit 97 Abbildungen im Text. 1893. M. 5.—.

Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse in ihrer Anwendung in der Chemie. Von Professor Dr. G. Krüss (München) und Dr. Hugo Krüss (Hamburg). Mit 34 Abbildungen im Text und 6 Tafeln. 1891. M. 8.—.

Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen. Vergleichende Studien von H. Behrens, Professor an der polytechnischen Schule in Delft. Mit 3 Figuren im Text u. 123 Figuren auf 16 Tafeln. 1894. Gebunden M. 14.—.

Anleitung zur mikrochemischen Analyse. Von Prof. Dr. H. Behrens (Delft). Mit einem Vorwort von Professor S. Hoogewerff. Mit 92 Figuren im Text. 1895. M. 6.—, gebunden M. 7.—.

Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien von Prof. Dr. Lassar-Cohn (Königsberg). Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 42 Figuren im Text. 1893. M. 7.50.

Dr. Heinr. König & Co.

Leipzig-Plagwitz

Chemische Fabrik

empfehlen als Specialität:

Chemisch reine organische und anorganische Präparate

und übernehmen auf Wunsch

die Darstellung neuer Präparate.

Complete Einrichtung ganzer Laboratorien.

Alleinige Vertreter für die Vereinigten Staaten:

Richards & Co. Limited, New York und Chicago.

2500 bis 3500 Tonnen

Boraxkalk

(Boronatrocalcit)

Abnahme in Jahresquanten von mindestens 500 Tonnen
zu kaufen gesucht.

Gefl. Offerten an

Chemische Fabrik Sommer & Eger, Breslau, erbeten.

Verlag von **Leopold Voss** in **Hamburg**, Hohe Bleichen 34.


Analytische Chemie des Vanadins. Von Valerian von Kleckl. 1894. M 1.50.

Die Chemie des Chlorophylls. Von Dr. L. Marchlewski. 1895. M 2.—.

Phytochemische Untersuchungen. Herausgegeben von Dr. Robert Sachse. 1880. M 4.—.

Die Pyridinbasen in der chemischen Litteratur. Von Dr. Adolf Hesekei. 1886. M 4.—.

Lehrbuch der Chemie und chemischen Technologie für Real-Gymnasien, Ober-Real- und Gewerbeschulen. Zugleich ein Leitfaden bei Vorlesungen und beim Selbststudium von Dr. Otto Haussknecht. Mit 86 Figuren im Text. 1883. M 4.50.

 Hierzu eine Beilage von **R. Fuess** in **Steglitz** bei **Berlin**.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

